

***Schwammartige Metallelektroden für
mikrobielle Brennstoffzellen mittels
stromloser Metallabscheidung auf
Polymerschwamm Oberflächen***

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin/
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und
Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Markus Langner

Geboren in *Marburg*

Bayreuth, Deutschland, 2016

Für meine Familie

"Ich gehöre zu denen, die die besondere Schönheit des wissenschaftlichen Forschens erfasst haben. Ein Gelehrter in einem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker, er steht auch vor den Naturvorgängen wie ein Kind vor einer Märchenwelt."

(Marie Curie, 1933)¹

¹In Madrid, zitiert in: „Das strahlende Metall“, von Wilhelm Strube, S. 169

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2013 bis April 2016 in Bayreuth am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Andreas Greiner angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin/eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 21.08.2017

Zulassung durch das Leitungsgremium: 28.09.2017

Wissenschaftliches Kolloquium: 02.03.2018

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Dirk Schüler

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Andreas Greiner (Erstgutachter)

Prof. Dr. Mukundan Thelakkat (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Birgit Weber (Vorsitz)

Prof. Dr. Matthias Breuning

Prof. Dr. Uwe Schröder (Drittgutachter)

Contents

Zusammenfassung	1
Summary	4
1 Einleitung	7
1.1 Schwämme und Schäume	7
1.2 Elektrosinnen	9
1.3 Stromlose Abscheidung von Metallen aus Lösung	13
1.4 Mikrobielle Brennstoffzellen	18
1.5 Ziel der Arbeit	21
2 Überblick der Teilarbeiten	23
2.1 Does it have to be carbon? Metal anodes in microbial fuel cells and related bioelectrochemical systems ^[156]	24
2.2 Large Multipurpose Exceptionally Conductive Polymer Sponges Obtained by Efficient Wet-Chemical Metallization ^[39]	27
2.3 Metal-polymer hybrids as novel anode platform for microbial electrochemical technologies ^[159]	31
2.4 Wet-Laid Meets Electrospinning: Nonwovens for Filtration Applications from Short Electrospun Polymer Nanofiber Dispersions ^[93]	33
2.5 Individueller Beitrag zu Publikationen	36
3 Quellen	39
4 Does it have to be carbon? Metal anodes in microbial fuel cells and related bioelectrochemical systems	48
5 Large Multipurpose Exceptionally Conductive Polymer Sponges Obtained by Efficient Wet-Chemical Metallization	56
6 Metal-polymer hybrids as novel anode platform for microbial electrochemical technologies	63

7	Wet-Laid Meets Electrospinning: Nonwovens for Filtration Applications from Short Electrospun Polymer Nanofiber Dispersions	69
8	Liste der Publikationen	74
9	Abkürzungsverzeichnis	75
10	Danksagung	76
11	(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen	77

Zusammenfassung

Der Grundstein der Forschungen zu den mikrobiellen Brennstoffzellen wurde in den Arbeiten von Potter im Jahre 1912 gelegt.^[1] Etwa seit der Jahrtausendwende erleben diese Arbeiten einen erneuten Forschungsschub, da diese das Potenzial bieten umweltfreundliche Energie, in Form von Elektrizität aus Abwässern zu generieren. Zu Beginn der Forschung wurden die verwendeten Bakterienspezies, ihre Wachstumsbedingungen, ihr Stoffwechsel, etc. an Plattenelektroden untersucht, wobei aber nur geringe Stromausbeuten erreicht werden konnten.^[2,3] Mit der Überlegung, dass eine Vergrößerung der Anodenoberfläche zu einer höheren Stromausbeute führt, wurden weitere Versuche unternommen verschiedene poröse Kohlenstoffmaterialien als Elektrodenmaterial zu verwenden. Dies führte zu der Entwicklung von elektrogesponnenen Polyacrylnitril (PAN) Fasermatten, die nach dem Karbonisieren zu Kohlefasern, mitunter die besten Stromausbeuten bei der Verwendung als Anodenmaterial für mikrobielle Brennstoffzellen lieferten.^[4] Die Nachteile solcher Kohleelektroden finden sich in den mechanischen, aber auch in den elektrischen Eigenschaften der so gewonnenen Elektrodenmaterialien. Nach dem Karbonisieren zeigen solche Elektrodenmaterialien eine ausgeprägte mechanische Instabilität die dazu führt, dass geringe Belastungen ausreichen können um diese zu zerstören.^[5] Kohlenstoff ist ebenfalls dafür bekannt, verglichen mit metallischen Leitern wie Kupfer und Silber, eine relativ schlechte elektrische Leitfähigkeit zu besitzen. Dies ist bei der Verwendung als Elektrodenmaterial sehr unvorteilhaft, da nach dem Ohm'schen Gesetz (4) der Spannungsabfall mit dem elektrischen Widerstand am Elektrodenmaterial steigt und somit Leistung verloren geht. Dies führt auch dazu, dass sich der Wirkungsgrad eines solchen Systems verringert je höher der innere Widerstand eines solchen Systems ist. Diese nachteiligen elektrischen Eigenschaften machen zusammen mit den schlechten mechanischen Eigenschaften dieser Kohlematerialien den Aufbau einer solchen Brennstoffzelle sehr schwierig, kostenintensiv und evtl. sogar unmöglich.

Um die erwähnten Nachteile von Kohlenstoff als Anodenmaterial in mikrobiellen Brennstoffzellen zu umgehen, wurden in dieser Arbeit die, verglichen mit

Kohlenstoffmaterialien, guten mechanischen Eigenschaften von dreidimensionalen Polymergerüsten mit den guten elektrischen Eigenschaften von Metallen kombiniert. Um zu überprüfen welche Metalle sich für ein solches Vorhaben eignen, wurden zu Beginn dieser Arbeit in Bayreuth verschiedene Metalle wie Cu, Ag, Au und Nickel auf Kohlenstoffplättchen aufgedampft. Diese Proben wurden in Braunschweig in der Arbeitsgruppe von Uwe Schröder auf ihre Tauglichkeit als Anodenmaterial in biologischen Brennstoffzellen getestet. Dazu wurden nach dem Aufwachsen eines Biofilms aus Klärwasser die Stromabgabe dieser Plättchen mit einer gleichgroßen Kohle und Edelstahlelektrode verglichen. Die Ergebnisse zeigten überraschend, dass sich bis auf Titan und Cobalt ein Biofilm auf den getesteten Metallen ausbilden konnte, und dieser Strom produzierte. Die ermittelte Stromausbeute war dabei in etwa so hoch wie bei der Kohlelektrode, die als Referenz diente. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden für die Metallisierung in Bayreuth die Metalle Kupfer und Silber als leitfähige Schicht für die Metallisierung gewählt, da diese Metalle eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit besitzen. Als Substrat diente u.a. ein kommerzieller Melaminschwamm, der durch seine Porenstruktur eine relativ hohe innere Oberfläche besitzt.

Die so in Bayreuth erhaltenen metallisierten Schwämme wurden in Braunschweig erfolgreich als Anodenmaterial getestet. Dabei wurden Stromdichten gemessen, die im Bereich der besten bisher getesteten Kohlematerialien liegen. Die so hergestellten Elektroden besitzen aber im Gegensatz zu den beschriebenen Kohlelektroden hervorragende mechanische Eigenschaften und ebenfalls eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit, die weit über der von porösen Kohlenstoffmaterialien mit ähnlicher Dichte liegt.

Das in dieser Arbeit in Bayreuth hergestellte Metall-Polymerkomposit besitzt zudem noch andere interessante Eigenschaften, die über die bloße Verwendung als Elektrodenmaterial hinausgehen. Sie zeigen ein superhydrophobes Verhalten, eine hohe Stromfestigkeit, eine leichte Aufwärmbarkeit bei hohen Strömen, eine hohe Porosität bei niedriger Dichte und ein ausgeprägtes thermisches Isolationsverhalten. Diese vielfältigen Eigenschaften machen das Material, neben der Verwendung als Elektrodenmaterial, interessant für viele weitere Anwendungen, wie z. B. als

leitfähiges Isolationsmaterial oder als atmungsaktives Heizelement. Auch können die in dieser Arbeit erfolgreich angewendeten Methoden dazu benutzt werden auch andere poröse Materialien zu metallisieren was zu neuen Forschungsfeldern führen kann.

Im letzten Teil der Arbeit konnte unter Zuhilfenahme des Elektrosplinnens Nanofasern generiert werden, die durch eine geeignete Methode in Kurzschnittfaser-Dispersionen umgesetzt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass sich diese Dispersionen durch ein geeignetes Nasslegeverfahren wieder zu Membranen, umwandeln ließen. Diese besitzen die gleichen Eigenschaften wie Membranen welche direkt durch Elektrosplinnen hergestellt wurden. Da die Fasern nach dem Zerkleinern in einem Lösungsmittelgemisch als Dispersion vorliegen, können diese mit allen Arten von leitfähigen Materialien oder auch Bakterien kombiniert und somit diese Bestandteile in einer Membran vereinigt werden. Dies kann ein Ausgangspunkt für künftige Arbeiten sein um neuartige leitfähige oder andersartig beladene Kompositelektroden oder Membranen zu liefern.

Summary

The beginning of research related to the microbial fuel cell is based on the work of Potter in the year 1912^[1]. At the beginning of the new century this research came back into focus because of its potential to generate renewable and ecologically friendly energy out of waste waters. In the first time, the focus of research was related to the species of the used bacteria, there growth conditions, metabolism at plate electrodes with a low yield of current.^[2,3] Later, the electrode surface was more of interest because of the knowledge that a higher surface area on electrodes can yield a higher current caused by more bacteria. To proof this different porous carbon materials were tested. This led to the development of carbonized nanofibers as an electrode material which was made from nonwovens produced by blown assisted electrospinning of polyacrylonitrile (PAN). This material yields after colonization with bacteria for an microbial fuel cell the best current yields so far.^[4] The disadvantages of such a carbon electrode are given by the relative bad mechanical and electrical properties of carbon related to other materials like metals. After carbonization these materials often crack or break even after low mechanical stress.^[5] Compared to Copper and Silver in particular the carbon material has a lower conductivity in regions of magnitudes. This is a big disadvantage related to the use of this material as anode material in microbial fuel cells because of the low conductivity. Related to this the high resistance produces, (shown by Ohms Law (4)) a high loss of power in the electrode that rises with resistivity. In energy producing systems the usable power decreases with growing resistivity. This decreases the yield of energy produced by this system. In combination with the shown bad mechanical properties of carbon materials the high resistivity lowers the ability to produce such a fuel cell, causes high costs and makes the production of such a fuel cell in some cases even impossible.

To overcome the disadvantages of carbon materials as use for anode materials in microbial fuel cells, the relative good mechanical properties of three-dimensional polymer backbones was combined with the relative good electrical conductivities of metals in this publication. At the beginning of this thesis different metals like Cu, Ag, Au and Ni were evaporated in Bayreuth on graphite plates in vacuum to find suitable metals for this approach. These plates were tested in Braunschweig in the working group of Uwe Schröder by André Baudler as electrodes in biological fuel cells. The

current generated by these electrodes with a grown bacteria film out of wastewater was measured and compared to an uncoated graphite and stainless steel plate. Surprisingly the results showed that all used metals yielded nearly the same current like the uncoated graphite sample that was used as a reference. Related to this results Copper and Silver were chosen for metallization in Bayreuth because of their excellent electrical conductivity. Commercial melamine resin sponges were used as a substrate for metallization because of the pore structure of this material and its relative high inner surface.

By this means metalized sponges were generated in Bayreuth which were successfully tested in Braunschweig as anode materials in biological fuel cells. The results show currents near to the best results achieved with electrospun PAN based carbon electrodes. But in comparison to the carbon based electrodes the metalized sponges show excellent mechanical and also electrical properties of magnitudes higher than carbon electrodes with similar density.

The metal-polymer composite produced in this work also has some other interesting properties like a super hydrophobic surface, high current tolerances, lightweight, heating abilities at high currents, a high porosity at low density, and a good thermal insulating behavior. These multiple properties make the material very interesting for different other applications beside as an electrode for a biological fuel cell. It can be used as a conductive insulation material or as a breathable heating material or sound insulation element. The successfully applied methods of this thesis can also be used to form metal layers on other porous materials which can lead to new fields of research for many other applications.

In the last part of this work dispersions of nanofibers were created by the use of electrospinning and a suitable method to bring these in suspension. It was possible to generate membranes born by the wet laid method. These membranes show the same properties like membranes generated by direct electrospinning. Because of the nature of these suspensions these nanofibers can be combined with other kinds of

conductive fibers or bacteria dispersed into a liquid. In the future this method could be a starting point to generate new conductive modified electrodes or membranes.

1 Einleitung

In Zeiten wachsenden Strombedarfs der Zivilisationen wird neben der wirtschaftlichen Herstellung von elektrischer Energie auch der umwelttechnische Aspekt der Energieerzeugung immer wichtiger. Eine Form der umweltgerechten Energiegewinnung liegt darin die Energie zu nutzen, welche von bestimmten Bakterienarten bei ihrem Stoffwechsel freigesetzt werden. Diese Energie wird dabei in der Form gewonnen, dass die erwähnten Bakterien auf einer Anode in einer biologischen Brennstoffzelle aufwachsen. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von dreidimensionalem Polymer/Metall Komposit-Elektrodenmaterialien, welche eben zu diesem Zweck als Anodenmaterial Verwendung finden können. Im Folgenden wird der letzte Stand der Technik bezogen auf die verwendeten Methoden gezeigt, um eine Grundlage für die nachfolgenden Kapitel zu geben. Die beschriebenen Themen umfassen die Herstellung von Schäumen und Schwämmen, die Herstellung von Nanofasern und die Verwendung der stromlosen Metallisierung von Polymeren zur Herstellung von leitfähigen Polymer/Metall Kompositen sowie das Funktionsprinzip von mikrobiellen Brennstoffzellen. Anschließend wird das Forschungsziel, welches die Herstellung der Elektrodenmaterialien beinhaltet, zusammengefasst. In Kapitel 2 findet sich angehängt eine Übersicht über die durchgeführten Forschungsarbeiten, welche veröffentlicht wurden.

1.1 Schwämme und Schäume

Der Terminus Schwamm oder Schaum bezieht sich allgemein auf ein poröses Material in das Luft oder ein anders Gas eingeschlossen ist. Besitzt der Körper dabei eine offenporige Struktur wird dies als ein Schwamm, bei einer geschlossen-porigen Struktur als ein Schaum, bezeichnet. Die Herstellung solcher Schwämme und Schäume kann auf vielfältige Weise erfolgen. Zu nennen sind das Entfernen von Polymeren aus Blockcopolymer Architekturen,^[6,7] Gefriertrocknen,^[8–10] Mikrowellenaufschäumen,^[11–13] Reaktivschäumen,^[14,15] das Verdampfen von Lösungsmitteln oder Gasen,^[16–19] die Extraktion von einpolymerisierten Porogenen,^[20–22] die Phasenemulsionstempatierung,^[23–25] etc. Zur Verwendung stehen verschiedenste Materialien zur Auswahl wie u. a. Keramiken,^[26–28] Metalle,^[29,30] Kohlenstoff^[31–33] oder Polymere^[34,35]. Dabei können Schwämme oder Schäume erhalten werden die Poren in der Größenordnung von wenigen nm^[36,37] bis

zu einigen mm (siehe Styropor) enthalten. IUPAC klassifiziert bei porösen Materialien die Poren von 0.3 bis 2 nm als Mikroporen, von 2 bis 50 nm als Mesoporen und Poren mit über 50 nm als Makroporen. Die innere Oberfläche dieser Poren kann dabei z. B. über die BET-Methode bestimmt werden.^[38] Eine Voraussetzung zur Herstellung eines solchen porösen Materials kann sein, dass das Material oder sein Ausgangsmaterial schmelzen oder sintern kann, oder in anderer Weise beweglich ist, so dass dieses ein gasförmiges oder Templatmaterial umhüllen kann. Besonders eignen sich hierfür Polymere, da diese sich durch ihren niedrigen Schmelz- bzw. Glaspunkt leicht verflüssigen lassen und so vielfältige und kostengünstige Verarbeitungsweisen möglich sind. In dieser Arbeit wurde ein kommerzieller Schwamm aus Melaminharz verwendet. Dieser Schwamm zeichnet sich durch eine niedrige Dichte aus und verfügt über eine mittlere Porenverteilung von ca. 80 μm .^[39] Daher eignet sich dieser auch besonders gut für die Verwendung als Templat zur Herstellung von Anodenmaterialien für mikrobielle Brennstoffzellen, da auf diesem Biofilme mit einer Dicke von bis zu 200 μm wachsen können.^[40]

Die wichtigsten Eigenschaften von Schwämmen oder Schäumen sind die Porengröße, die Oberfläche und die Porosität. In bestimmten Anwendungen spielt auch die Kompressionsstabilität und die Wärmeisolation eine wichtige Rolle. Zur Bestimmung der Porengröße können zum einen die Gasabsorption oder der Kapillarfluss bei offenporigen Schwämmen und zum anderen eine optische bzw. elektronenmikroskopische Betrachtung der Poren bei Schwämmen oder Schäumen erfolgen. Bei der Bestimmung des Kapillarflusses wird ausgenutzt, dass sich die Poren durch die Kapillarkwirkung mit einer Flüssigkeit füllen. Die theoretisch maximale Füllhöhe der Kapillare ergibt sich dabei aus der Oberflächenspannung der Kapillare bzw. Pore, die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und dem Durchmesser der Kapillare. Wenn die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und die des Materials bekannt sind kann durch den Druck, der benötigt wird um die Flüssigkeit mit einem Gas durch die Kapillaren bzw. Poren zu verdrängen, bestimmt werden welchen Durchmesser die Poren haben. Die spezifische Oberfläche oder die Porengrößenverteilung kann wie oben erwähnt mit der BET Methode bestimmt werden, wobei die Menge an adsorbiertem Gas an die Oberfläche der Schwämme mit einem eingestellten Druck bestimmt wird.

Schwämme und Schäume bieten im Allgemeinen eine Vielzahl von Verwendungsmöglichkeiten. Sie können unter anderem dafür eingesetzt werden um eine Öl / Wasser Separation durchzuführen,^[41–43] als Elektroden für Superkondensatoren und Batterien,^[44–46] als Katalysatoren,^[47–49] zur Wärmedämmung,^[50–52] für die Filtration,^[53] als Verstärkungsmaterial,^[54,55] für die Gewebezüchtung^[56,57] etc. Das Aufschäumen von Stoffen ist somit eine wichtige Materialveränderung, die auch in Zukunft zu neuen angepassten Materialien führen wird.

1.2 Elektrosinnen

Elektrosinnen ist ein Verfahren um aus Polymerschmelzen^[58–61] oder Polymerlösungen^[61,62] durch Anlegen eines elektrischen Feldes Mikro- bzw. Nanofasern zu generieren. Die entscheidenden Baugruppen einer Elektrosinnenanlage bestehen aus einem Polymerreservoir, welches mit der Polymerlösung oder Schmelze gefüllt ist, sowie einer Fördereinrichtung, einer Zielelektrode und einer Vorrichtung zur Herstellung eines Hochspannungsfeldes (Abb. 1). Die elektrischen Feldstärken liegen dabei in einem Bereich von 200 – 2000 kV / m, wobei die Polymerlösung meist positiv und die Gegenelektrode meist geerdet oder negativ geladen ist.^[60,63] Diese Feldstärken führen dazu, dass die Polymerlösung, oder Schmelze, an der Kanülenspitze zu Fasern gedehnt und diese von der Gegenelektrode angezogen werden. Dabei bildet sich ein sogenannter Taylorkonus aus gefolgt von einer strahlförmigen Bewegung des Polymerstrangs.^[64] An dessen Spitze können sogenannte Verbiegeinstabilitäten auftreten, welche die gebildeten Fasern in eine kreisförmige Bewegung zwingen, wodurch sich diese auf der entgegengesetzten Elektrode als Fasern abscheiden.^[65,66]

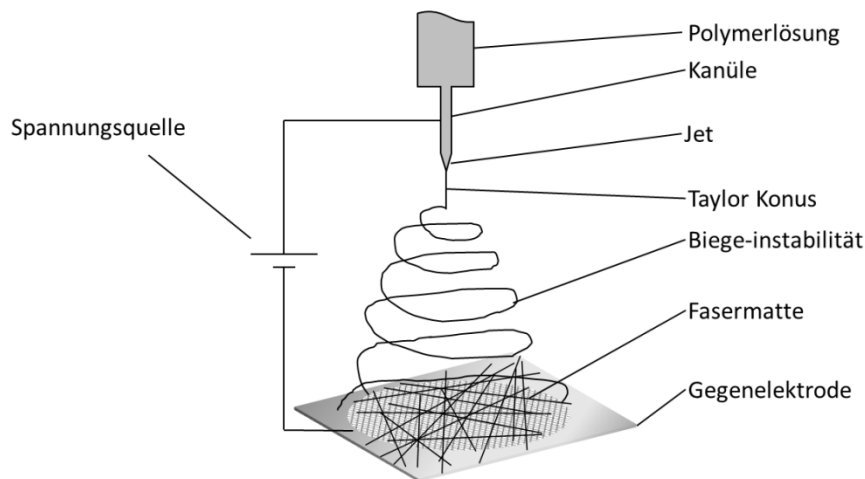


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer Labor-Elektrospinnanlage mit Kanüle, Spritze, Zielelektrode und Spannungsquelle.

Da die Verwendung von Nadelelektroden eine flexible Anpassung der Spinnbedingungen zulässt, konnten Nanofasern durch geeignete Prozessparameter mit verschiedensten Geometrien oder Formen hergestellt werden. Zu nennen wären z. B. Bänder,^[67] poröse Fasern,^[62,68–70] Stachelfasern,^[71] „Janus“ Fasern,^[72,73] Kern-Schale-Fasern,^[74,75] Perlen-Fasern,^[76] oder Spiralen.^[77] Zur Herstellung dieser Fasern können verschiedenste Polymere oder Composite verwendet werden welche nach dem Spinnprozess auch nachträglich noch modifiziert werden können. Dadurch ist es möglich mit diesem Prozess superhydrophobe^[78] wie superhydrophile^[79] als auch Kohlenstoff-,^[62,80] Keramik-^[75,81] oder Metallfasern^[82] herzustellen. Die wichtigsten Prozessparameter umfassen dabei das Molekulargewicht des Polymers, die Oberflächenspannung der Spinnlösung, die eingestellte Fließgeschwindigkeit, die Viskosität bzw. Konzentration der Polymerlösung oder Schmelze, deren Leitfähigkeit, die angelegte Spannung und die Luftfeuchtigkeit.^[67,70,83,84] Auch das verwendete Lösungsmittel hat einen entscheidenden Einfluss auf Form und Geometrie bzw. die generelle Verspinnbarkeit der Polymerlösung.^[63] Durch die Verwendung von höher siedenden Lösungsmitteln wie DMF, DMSO oder Wasser wird ein Eintrocknen der Lösung am Taylor Konus vermieden.^[85] Dies kann aber auch dazu führen, dass noch Lösungsmittel in den Fasern verbleibt, welches nur unter großem Aufwand oder nicht vollständig aus den Fasern entfernt werden kann.^[86] Wie oben erwähnt ist die elektrische Leitfähigkeit der Lösung ebenfalls eine wichtige Kenngröße zur Herstellung von Nanofasern, da nur mit einer guten Leitfähigkeit der Spinnlösung

genügend Ladung in diese transportiert werden kann. Diese in die Lösung eingebrachte Ladung bestimmt direkt den an der Gegenelektrode erhaltenen Faserdurchmesser. Eine Möglichkeit die Leitfähigkeit der Lösung zu erhöhen und gleichzeitig die Oberflächenspannung zu erniedrigen ist die Verwendung von sogenannten Spinnsalzen, wie z. B. Tetrabutylammoniumchlorid welche in der Polymerlösung gelöst werden. Der Einsatz dieser Salze erleichtert nicht nur die Herstellung von Nanofasern unter sonst ungünstigen Bedingungen, sondern verringert ebenfalls die Neigung zur Oberflächenspannung bedingten Perlenbildung, welche je nach Anwendung unerwünscht sein kann.^[87,88]

Das Entfernen der verdampften Lösungsmittel ist gerade in einer großtechnischen Betrachtungsweise problematisch, da polare hochsiedende Lösungsmittel wie DMF zwar die Spinneneigenschaften in den meisten Fällen positiv beeinflussen, aber sehr toxisch wirken. Daher sind aufwändige Verkapselungen der Elektrospinnanlagen, auch wegen der hohen Spannungen, nötig. Durch ein solches Einkapseln der Anlagen ist ebenfalls gewährleistet, dass eine Absaugung und Rückgewinnung der Lösungsmitteldämpfe möglich ist. Bei brennbaren Lösungsmitteln besteht zudem die Gefahr einer Explosion durch Hochspannung induzierter Entladungen und den beim Verspinnen gebildeten Lösungsmitteldämpfen.

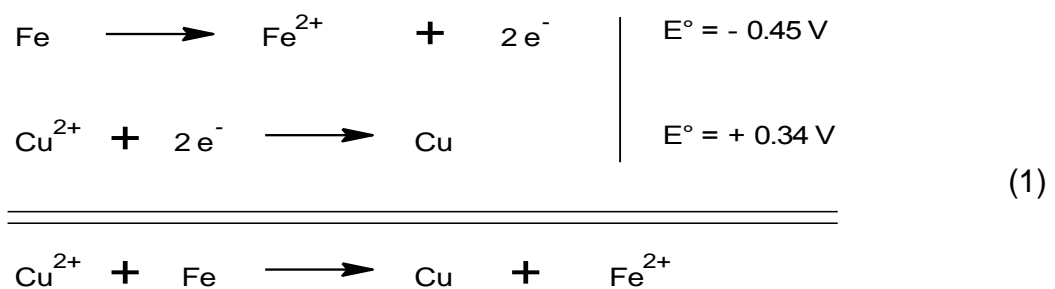
Negativ am Elektrospinnprozess sind ebenfalls die geringen zeitlichen Ausbeuten an erhaltenen Nanofasern. Bei kleinen Spritzenanlagen liegt der Durchsatz an Polymer im Bereich zwischen 10 und ca. 500 mg Polymer pro Stunde. Aus diesem Grund wurden sogenannte nadellose Spinnverfahren entwickelt, welche mit Scheiben,^[89] Trommeln oder Bad-Reservoirs arbeiten.^[90] Dabei können in einem kontinuierlichen Prozess Fasermatten mit einer Ausbringung von mehr als 10 g Polymer pro Stunde erreicht werden.^[89] Weitere zu nennende Verfahren sind z. B. das Einblasen von Gas in die Spinnlösung^[91] oder die Verwendung von magnetischen Fluiden, welche inhomogene Oberflächen erzeugen an denen sich Jets ausbilden können.^[92] Allerdings ist selbst der Durchsatz von Scheiben- oder Trommelelektroden im Hinblick auf die kommerzielle Verwendung der Polymernanofasern nicht ausreichend um z. B. ein Filtervlies inline, also in der Produktion, homogen zu beschichten. Hier

bietet sich die Entkopplung des Elektrospinprozesses von der eigentlichen Nanofaserherstellung an. Dafür werden separat Faservliese in großen Anlagen gesponnen und diese in einem zweiten Schritt in Faserdispersionen überführt. Diese Faserdispersionen können daraufhin in andere Prozesse eingebunden werden, welche die schnelle Verarbeitung der Fasern benötigt.^[93]

Solche Faserdispersionen bieten neben der Filtermedienherstellung vielfältige weitere Verwendungsmöglichkeiten. Kürzlich wurde gezeigt, dass sich Acrylatfasern in Dispersion durch Gefriertrocknen in Schwämme umwandeln lassen.^[94] Die Nanofaserstruktur bietet dabei den Vorteil ein Stützgerüst zu bilden, welches erlaubt Schwämme mit sehr geringen Dichten von bis zu 3 mg cm^{-3} zu bilden. Diese weisen eine hohe Stabilität und vergleichsweise hohe innere Oberfläche auf. Da wie schon besprochen auch andere Materialien als Vorläufer versponnen werden können, bietet diese Methode die Möglichkeit Faserschwämme mit interessanten und neuartigen Eigenschaften herzustellen. Durch die Verwendung von Faserdispersionen ist es ebenfalls möglich zusätzlich zu den Fasern noch andere Materialien wie leitfähige Partikel oder Bakterien in die Schwämme einzuarbeiten. Das bietet die Möglichkeit zur Herstellung von neuen Elektroden z. B. zur Verwendung in mikrobiellen Brennstoffzellen ohne die Bakterien nachträglich aufwachsen zu lassen.^[4] Die Verwendung von Nanofasermaterialien erstreckt sich also über einen weiten Bereich, der sich neben den genannten Anwendungen ebenfalls auf die Bereiche des Wundverbands, der Gewebezüchtung^[95–97] oder bei Verwendung von wasserlöslichen Polymeren zur Verwendung in Agrarkulturen,^[98] erstreckt. Der Elektrospinprozess ist somit nicht nur ausschließlich für die Forschung, sondern auch für die Entwicklung neuer Materialien und für die Großproduktion spezialisierter Nanofasermembranen interessant.

1.3 Stromlose Abscheidung von Metallen aus Lösung

Der Prozess der stromlosen Abscheidung von Metallen ist ein universelles Werkzeug um Oberflächen in Lösung mit einer leitfähigen metallischen Schicht aus Kupfer, Nickel oder anderen Metallen zu überziehen. Ein Beispiel für die Abscheidung von Kupfer aus Lösung ist das Eintauchen von Eisen in eine Kupfersalzlösung. Dabei bildet sich auf der Eisenoberfläche durch Oxidation des Eisens und durch Reduktion des Kupfersalzes eine Kupferschicht aus (1). Durch das negativere Potenzial des Eisens läuft diese Reaktion freiwillig ab bis eine geschlossene Kupferschicht von ca. 1 µm gebildet wurde. Danach stoppt die Reaktion, da der Kontakt zwischen Eisen und Kupfersalzlösung unterbrochen wird. Die dabei gebildete Kupferschicht ist zudem sehr porös. Das wirkt sich aus technischer Sicht negativ auf die Anwendung eines solchen Verfahrens aus, da oft Schichtdicken von mehreren µm auf eine solche Oberfläche aufgebracht werden sollen. Sollen nun diese dickeren Kupferschichten auf ein Metall wie z. B. Eisen aufgebracht werden, ist es nötig eine Kupfersalzlösung zusammen mit einem Reduktionsmittel einzusetzen. Der Einsatz eines Reduktionsmittels kann aber dazu führen, dass das Kupfer auch in Lösung reduziert wird. Dabei fällt das Kupfer als Pulver aus der Lösung aus und wird nicht als homogene Schicht auf dem Objekt abgeschieden.



Reaktion zwischen Eisen (Fe) und Kupferionen (Cu^{2+}) mit Standardpotenzialen.^[99]

Um eine, wie oben beschriebene, unkontrollierte Metallabscheidung zu verhindern, werden Liganden, sogenannte Supressoren und Stabilisatoren, zugesetzt. Daneben muss der pH-Wert sowie die Temperatur in engen Grenzen eingestellt und geeignete Reduktionsmittel ausgewählt werden. Um die Reaktion auf der zu metallisierenden Oberfläche zu starten muss diese mit geeigneten Katalysatoren aktiviert werden. Durch die Auswahl der richtigen Reaktionsparameter ist es so auch möglich nichtmetallische Gegenstände mit einem Metallfilm zu überziehen.^[100,101] Gängige

Liganden sind Tartrate^[102,103] sowie EDTA.^[102,104] Auch die Verwendung von Polyolen als Ligand ist möglich.^[105] Ihre Aufgabe ist es die Konzentration an freien Metallionen in der Lösung zu verringern. Dadurch wird vermieden, dass z. B. in basischen Reaktionslösungen das entsprechende Metallhydroxid ausfällt. Die Liganden beeinflussen somit durch ihren Einfluss auf die Konzentration der freien Metallionen nach Nernst (2) auch deren Redoxpotential.^[106]

$$E = E^{\circ} + \frac{RgT}{neF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (2)$$

Nernstgleichung, E = Elektrodenpotenzial, E° = Standardpotenzial, Rg = molare Gaskonstante, T = Temperatur in K, ne = Anzahl Elektronen, F = Faraday Konstante, $c_{ox,red}$ = Konzentration, bzw. Aktivität der oxidierten bzw. reduzierten Spezies.

Die Abscheidung der Metalle erfolgt während der stromlosen Metallabscheidung aus Lösung meist nicht in Form von homogenen Schichten. Die Metallabscheidung erfolgt Poren-bildend, da das Wachstum der Metalle bevorzugt an den Stellen des schon abgeschiedenen Metalls katalysiert wird, an denen die Reaktionspartner die größte Konzentration aufweisen. Um dieses zu unterdrücken werden den Metallisierungslösungen sogenannte Supressoren zugesetzt.^[107] Diese binden an die schon abgeschiedene Metallschicht und verlangsamen dort die Reaktion der Metallisierungslösung an der Metalloberfläche. Dadurch wird ein Austausch von Reaktionsprodukten aus den schon gebildeten Poren in der Metallschicht ermöglicht, so dass sich die Reaktionsprodukte schnell genug mit der Lösung austauschen können. Das führt dazu, dass die Abscheidung der Metalle auch in den Poren genügend schnell ablaufen kann und diese somit mit Metall aufgefüllt werden. Ist das nicht möglich, können sich die gebildeten Poren schließen und es kommt zu Einschlüssen von Reaktionslösung in die Metallschicht (Abb. 2). Das führt zu einer verminderten Leitfähigkeit und Stabilität der Metallschicht.

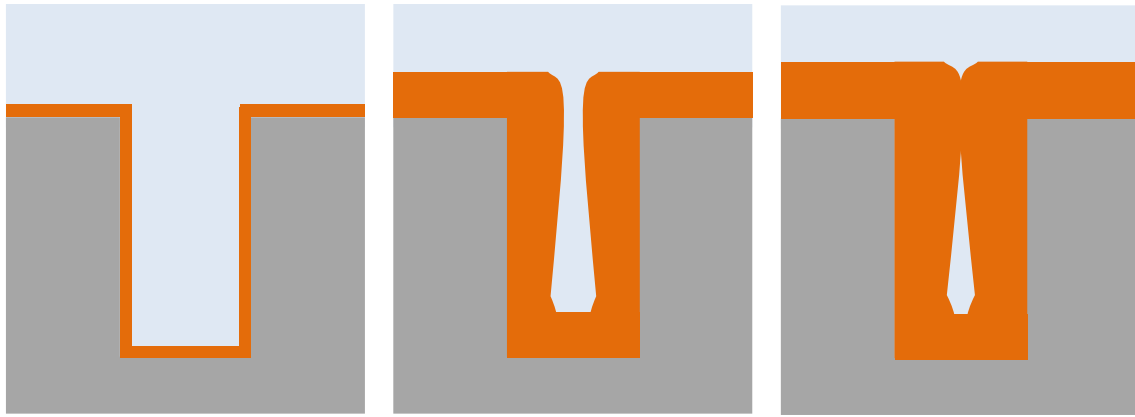
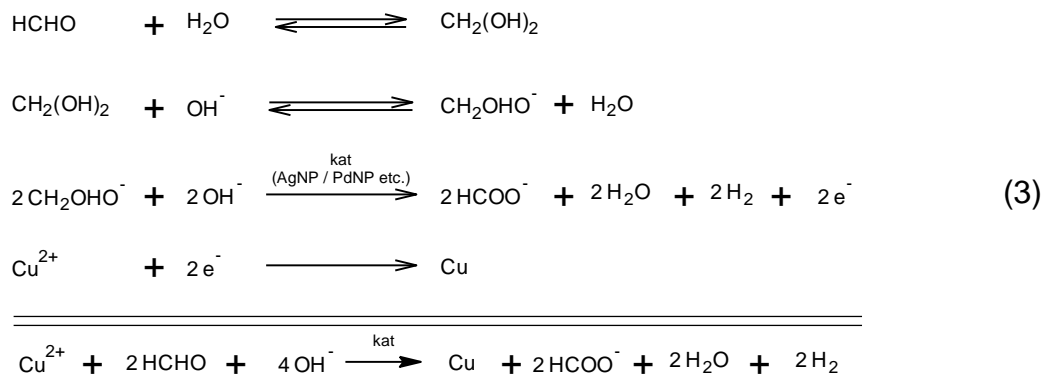


Abb. 2: Schematische Darstellung der Kupferabscheidung in einer Pore unter Zuwachsen ohne Zugabe eines Supressoren.

Um eine durch Staub- oder Metallpartikel induzierte Zersetzung der Metallisierungslösung zu vermeiden werden Stabilisatoren zugesetzt. Diese umhüllen die in die Lösung eingetretenen Partikel und deaktivieren diese. Als Stabilisatoren eignen sich z. B. Thioharnstoff,^[108,109] Benzotriazol,^[110] Bernsteinsäure^[111] oder 2-Mercaptobenzothiazol.^[112] Da diese Stabilisatoren die gebildete Metalloberfläche ebenfalls deaktivieren, darf ihre Konzentration nicht zu hoch gewählt werden, da sonst die Reaktion der Metallabscheidung gestoppt wird.^[111]

Der pH-Wert der Reaktionslösung hat ebenfalls einen Einfluss auf die Abscheidungsraten und die Reaktionskinetik. Bei der Verwendung von Formaldehyd als Reduktionsmittel (3) wird während der Reaktion OH^- verbraucht. Dessen Konzentration beeinflusst somit die Reaktionsgeschwindigkeit, aber auch das Redoxpotenzial und den Mechanismus der Kupferabscheidung.^[113] Da sich der pH-Wert wegen (2) während der Reaktion ändern kann, können Metallisierungslösungen mit Tetramethylammoniumhydroxid basisch gepuffert werden.^[114] Neben Formaldehyd können je nach Anwendungszweck auch Hypophosphide^[101,115–117], Borhydride^[118,119], Dimethylaminoboran,^[120,121] Hydrazin,^[122,123] Übergangsmetallsalze,^[124] oder andere Aldehyde wie Glyoxalsäure^[125] als Reduktionsmittel verwendet werden. Neben Kupfer können auch andere Metalle wie Eisen,^[126] Silber^[110,127], Nickel,^[128,129] Palladium,^[130,131] Gold,^[132,133] Platin,^[134,135] etc. oder Legierungen^[136] aus Lösung als Schicht abgeschieden werden.



Reaktionsgleichung zur Kupferabscheidung in basischen Lösungen mit Formaldehyd als Reduktionsmittel.^[113]

Damit ein Einsatz der stromlosen Metallisierung auch auf nichtmetallische Objekte wie Polymere angewendet werden kann, muss die Oberfläche zunächst mit einem Katalysator aktiviert werden. Diese Aktivierung dient auch dazu, die Reaktion gezielt an der Oberfläche des Objekts ablaufen zu lassen. Würde die Reaktion auch ohne Katalysator ablaufen, so würde die Metallisierungslösung durch vorzeitige Reaktion schnell unbrauchbar werden und sich zersetzen. Nachdem eine erste Schicht an Metall auf das Objekt abgeschieden wurde, dient diese in weiterer Reaktion als Katalysator, so dass die Reaktion autokatalytisch weiterläuft. Eine gängige Methode ist es Aktivatoren in Form von Nanopartikeln wie Pd,^[127] Ag,^[137] Au,^[138] Pt,^[139,140] etc. in-situ auf die Polymeroberfläche aufzubringen. Dies geschieht durch Reduktion der entsprechenden Metallsalze auf der Oberfläche. Als Reduktionsmittel kann z. B. Sn²⁺ eingesetzt werden, welches vorher an der Oberfläche gebunden wurde.^[127] Dazu wird zunächst die Polymeroberfläche physikalisch^[141] oder chemisch^[142] angeätzt. Dies dient dazu, auf der Polymeroberfläche Liganden in Form von Carboxylaten zu bilden. An diesen werden durch Eintauchen in eine Zinnchloridlösung Sn²⁺ Ionen auf der Oberfläche des zu metallisierenden Objekts immobilisiert. Nach Eintauchen in z. B. eine Pd²⁺ haltige Lösung reduziert das auf der Oberfläche gebundene Sn²⁺ die Pd-Kationen zu nanopartikulärem Pd. Dieses dient als Aktivator oder Katalysator für die spätere Metallisierung. Mit dieser Methode lässt sich ebenfalls Silber nanopartikulär abscheiden und als Aktivator verwenden.^[143] Diese Methode hat den Nachteil, dass, wie oben besprochen, die Oberfläche angeätzt und danach mit zwei weiteren Tauchungen in Metallsalzlösungen aktiviert werden muss. Eine bessere Möglichkeit wird in dieser Arbeit gezeigt. Sie besteht darin zunächst einen Liganden

aus Lösung auf das Objekt aufzubringen. Dadurch entfällt das Anätzen der Oberfläche. Danach können schon vorgefertigte citratstabilisierte Nanopartikel auf der Objektoberfläche abgeschieden werden.^[39] Durch die in-situ Bildung der Nanopartikel bei der Verwendung von Sn^{2+} ist eine Steuerung der Nanopartikelabscheidung nicht möglich. Da die citratstabilisierten Nanopartikel separat hergestellt werden können, ist eine Steuerung deren Größe und Geometrie wesentlich einfacher möglich als bei der in-situ Behandlung. Dies eröffnet auch die Möglichkeit z. B. Kern-Schale Nanopartikel, Stäbchen oder Drähte als Aktivator zu testen und somit zur Herstellung, in vielfältiger Weise modifizierter Metalloberflächen.

1.4 Mikrobielle Brennstoffzellen

Mikrobielle Brennstoffzellen sind ähnlich aufgebaut wie z. B. wasserstoffbasierte Brennstoffzellen (Abb. 3). Sie bestehen aus einer bakterienbewachsenen Anode in einem anaeroben Anodenraum, einer Protonen leitenden Membran und meist einer Kohlenstoff-Kathode in einem aeroben Kathodenraum.^[144]

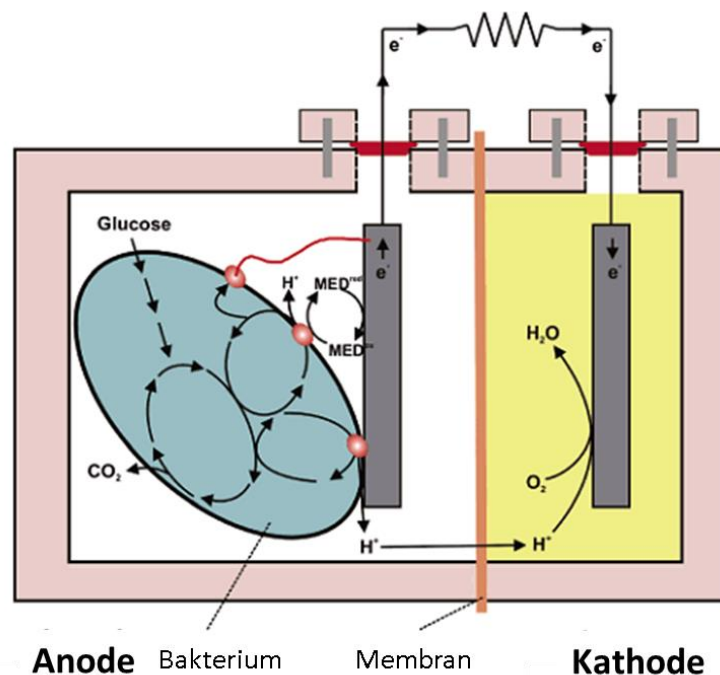


Abb. 3: Schematischer Aufbau einer mikrobiellen Brennstoffzelle.^[144] [Mit Erlaubnis von: American Chemical Society]

Die Bakterien auf der Anode verstoffwechseln in ihrem Lebenszyklus organische Stoffe wie Glucose, Formiat, Acetat etc.^[145] und geben dabei nach (6) Elektronen frei. Diese können auf drei Wegen an eine Anode abgegeben werden. Zum einen durch direkten Kontakt der Bakterien über deren Membran, durch Redoxmediatoren oder sogenannte Philli, die wie eine Art Kabel die Elektronen an die Anode weiterleiten. Bei *Geobacter*-, *Escherichia*-, *Rhodopseudomonas*-, *Ochrobactrum*-, *Shewanella*-Arten u.a. können die Elektronen direkt über die Membran an die Anode weitergeleitet werden.^[146–150] Bei anderen Bakterienarten, wie z. B. *Saccharomyces* oder *Pseudomonas*, kann ein Redoxmediator zugesetzt werden der die Elektronenabgabe an die Anode verbessert.^[151,152] Diese Redoxmediatoren können aber auch von den Bakterien selbst erzeugt werden.^[153] Ein konstruktiv wichtiger Teil der Brennstoffzelle ist die Protonen leitende Membran. Diese dient dazu die beiden

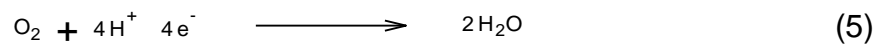
Elektroden räumlich voneinander zu trennen, da die verwendeten Bakterienarten nur anaerob, also unter Sauerstoffausschluss, Elektronen freisetzen können.^[154] Bei Anwesenheit von Sauerstoff würde dieser durch das gebildete Potential reduziert und es könnten keine Elektronen durch eine Anode abgeschöpft werden. Die Membran hat ebenfalls die Aufgabe Protonen möglichst ungehindert in den Kathodenraum zu befördern. Dort gleichen diese den Verlust an Protonen durch die Reaktion mit Sauerstoff und Elektronen nach (5) zu Wasser aus. Das sich dabei ausbildende Potenzial zwischen bakterienbewachsender Anode und Sauerstoff reduzierender Kathode kann genutzt werden um Arbeit zu leisten. Um die Stromausbeute dieser Zelle zu erhöhen wurden verschiedene Anodenmaterialien getestet, wobei zunächst Kohlenstoff am ökonomischsten erschien da dieser als Anodenmaterial inert ist, und das Bakterienwachstum nicht hemmt.^[155] Die Nachteile dieses Materials bestehen allerdings darin, dass die Leitfähigkeit von Kohlenstoff um Größenordnungen unter denen von Metallen wie Kupfer und Silber liegt.^[156] Dadurch findet nach (4) bei Stromfluss bereits in der Elektrode ein Spannungsabfall statt der zum thermischen Verlust von Leistung führt. Um das zu kompensieren müssten die Anodenmaterialien im Vergleich zu Metallen sehr dickwandig sein, was sich negativ auf den Preis einer solchen Elektrode auswirkt.^[156] Außerdem können Kohlenstoffmaterialien durch ihre Sprödigkeit schlechte mechanische Eigenschaften besitzen.^[157]

$$R = \frac{U}{I} \quad (4)$$

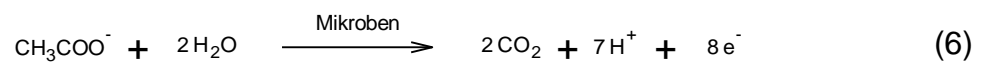
Ohmsches Gesetz. R = Widerstand, U = Spannung, I = Strom.

Da die verwendeten Bakterien für die Bereitstellung der Elektronen verantwortlich sind, bestimmt die Menge der Bakterien auf der Anode direkt die erzielte Stromausbeute der mikrobiellen Brennstoffzelle. Die aufwachsenden Bakterien können auf der Anode einen Biofilm ausbilden der einige 100 µm dick sein kann. Der elektrische Widerstand solcher Biofilme ist aber verglichen mit denen der Elektrodenmaterialien relativ hoch. Außerdem können Biofilme den Transport von Abbauprodukten und Ionen verlangsamen.^[158] Folglich ist bei gleicher Bakterienzahl die Verwendung einer porösen Elektrode mit einem dünnen Biofilm vorteilhafter als die Verwendung von glatten Elektroden mit einem dicken Biofilm. Zusammen mit der oben gezeigten Überlegung Metalle anstatt Kohlenstoff zu verwenden sollte die

Verwendung von porösen Metallelektroden, also Metallschwämmen, verglichen mit Kohlenstoffmaterialien höhere Stromausbeuten liefern. Dieses Konzept wurde kürzlich bestätigt und es wurden damit Stromausbeuten im Bereich von 0.91 mA cm^{-3} erreicht.^[159]



Reaktionsgleichung zur Reduktion von Sauerstoff an der Kathode einer mikrobiellen Brennstoffzelle.



Reaktionsgleichung zur Reaktion an der Anode einer mikrobiellen Brennstoffzelle am Beispiel von Acetat.

Neben der reinen Stromerzeugung kann der durch die Bakterien freiwerdende Elektronenüberschuss ebenfalls dazu genutzt werden Gewässer von Schadstoffen wie z. B. Eisen,^[160] oder Trichlorethen^[161] zu reinigen. Auch die Erzeugung von Wasserstoff aus Abwässern ist durch Anlegen einer geringen zusätzlichen Spannung von 0.41V im Gegensatz zu 1.2V bei herkömmlichen Elektrolysezellen möglich.^[161–163] Mikrobielle Brennstoffzellen eignen sich ebenfalls zur Entsalzung von Abwässern indem Plattenelektroden durch eine mikrobielle Brennstoffzelle elektrisch geladen und somit die Ionen der Lösung entzogen werden.^[164] Durch die Verstoffwechselung von verschiedenen organischen und anorganischen Materialien wie Phosphat,^[165] Glucose,^[166] Nitrat, Sulfid, Acetat u. a.^[167] verringert sich dessen Konzentration unter gleichzeitiger Stromproduktion, welche für die weitere Klärung der Abwässer oder zum Betrieb der Anlage verwendet werden kann. Die biologische Brennstoffzelle bietet also das Potential aus bisher ungenutzten Abwässern elektrische Energie zu generieren oder durch Abbau von Schadstoffen einen enormen ökologischen Nutzen zu schaffen.

1.5 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit war es in Bayreuth am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II die elektrischen Leitfähigkeiten von Metallen wie Kupfer und Silber auf die mechanischen Eigenschaften von Polymerschwämmen zu übertragen. Diese metallisierten Schwämme sollten dann wie in Abb. 3 gezeigt in Braunschweig im Arbeitskreis Uwe Schröder als Anodenmaterial für mikrobielle Brennstoffzellen getestet werden. Eine solche Anode sollte nicht nur wesentlich bessere mechanische Eigenschaften als vergleichbare Kohleelektroden aufweisen, sondern auch wesentlich höhere Stromausbeuten liefern. Zum einen durch ihren porösen Aufbau und der damit verbundenen höheren inneren Oberfläche verglichen zu Plattenelektroden, zum anderen durch ihre um Größenordnungen bessere Leitfähigkeit die nach dem Ohm'schen Gesetz (4) zu einem niedrigeren Spannungsabfall und somit zu einer höheren Leistungsabgabe der Zellen führt. Um die Verwendbarkeit der Metalle zu prüfen sollten zunächst Elektroden aus mit Metallen bedampften Grafitelektroden getestet werden. Dadurch sollte ermittelt werden, welche Metalle die verwendeten Bakterien tolerieren und auf welchen Metallen diese wachsen. Danach sollte überprüft werden, ob sich polymere Schwammarchitekturen metallisieren lassen und mit welchem Prozess so möglichst gute Leitfähigkeiten erzielt werden können. Darauffolgend sollten die metallisierten Schwämme in einer mikrobiellen Brennstoffzelle getestet werden um zu untersuchen, ob die Annahme der höheren Leistungsabgabe durch eine poröse Struktur zusammen mit einer besseren Leitfähigkeit gegenüber Kohlenstoffmaterialien zutrifft. Die so hergestellten metallisierten Schwämme können neben der Verwendung als Elektrodenmaterial noch für andere Anwendungen interessant sein. Diese werden im Schaubild (3) zusammengefasst.

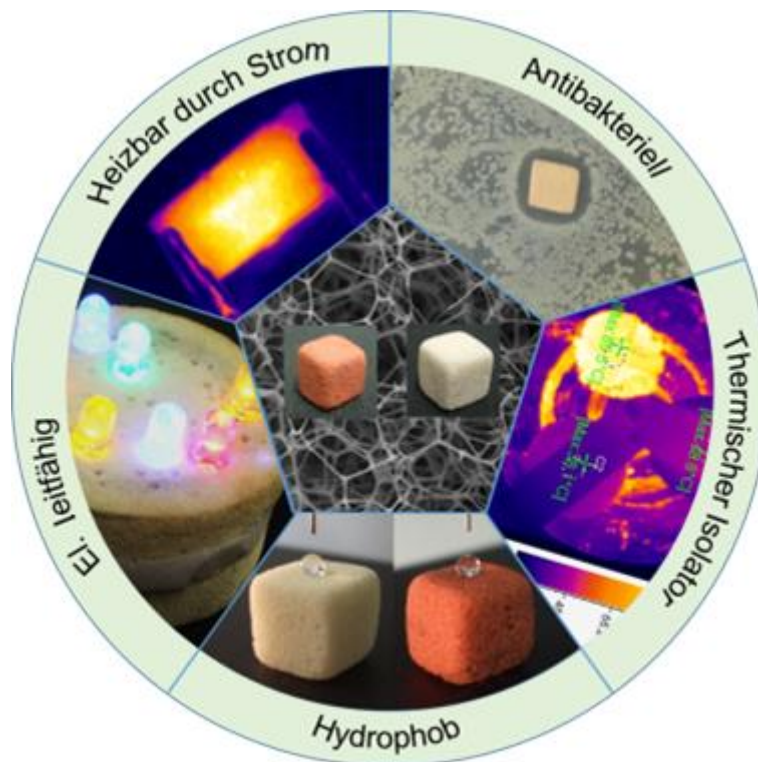


Abb. 4: Schaubild zu den verschiedenen Eigenschaften und möglichen Anwendungen der metallisierten Schwämme.

Detaillierte Informationen betreffend der Motivation, der wichtigen Literatur, der Herstellung und Charakterisierung sowie der Applikationen wird in der Übersicht der Teilarbeiten (Kap. 2) und deren dazugehörigen Kapiteln gezeigt.

2 Überblick der Teilarbeiten

Diese Arbeit beinhaltet vier wissenschaftliche Arbeiten die bereits publiziert wurden. Der Inhalt dieser Publikationen wird in den Kapiteln 2.1 bis 2.4 gezeigt und wird im Folgenden zusammengefasst. Der individuelle Anteil an den jeweiligen Arbeiten wird in Abschnitt 2.5 gezeigt. In den ersten drei Veröffentlichungen wird gezeigt welchen Einfluss Metalloberflächen auf lebende Bakterien unter Verwendung als Elektrode in mikrobiellen Brennstoffzellen haben. Dabei wurde zunächst untersucht welche Metalle sich prinzipiell als Elektrodenmaterial eignen können. Aufgrund dieser Arbeit wurden Polymerschwämme mit Kupfer und Silber beschichtet um eine hochporöse als auch leitfähige Elektrode zu erhalten, welche die positiven mechanischen Eigenschaften des Polymerrückrats mit der guten Leitfähigkeit der Metalle Kupfer oder Silber besitzt. In der darauffolgenden Publikation wurde eine so hergestellte Elektrode in einer mikrobiellen Brennstoffzelle getestet und die gewonnenen Daten mit der Literatur verglichen. Die vierte Publikation beschäftigt sich mit der Herstellung von Nanofasermembranen die als Filtrationsmedium getestet wurden. Durch die Porenstruktur und die spezielle Herstellung dieser Membranen könnten diese in zukünftigen Arbeiten ebenfalls dazu verwendet werden um Elektroden für mikrobielle Brennstoffzellen herzustellen.

2.1 Does it have to be carbon? Metal anodes in microbial fuel cells and related bioelectrochemical systems^[156]

Um die Verwendbarkeit von Metallen als Anodenmaterial in der mikrobiellen Brennstoffzelle zu untersuchen wurden Graphitplatten mit verschiedenen Metallen wie Nickel, Silber, Kupfer, und Gold in Bayreuth bedampft und diese durch André Baudler in Braunschweig in einer Modellzelle als Anodenmaterial getestet (Abb. 6a). Kupfer und Silber wurden bis dato noch kaum für die Verwendung als Elektrodenmaterial untersucht, da bekannt ist, dass diese antimikrobiell wirken.^[168,169] So wurde nicht erwartet, dass sich auf diesen ein Biofilm ausbilden kann der für die Stromproduktion geeignet ist. Die Ergebnisse zeigten, dass (bis auf Elektroden aus den Materialien Titan und Cobalt) auf allen Biofilme aufwachsen konnten (Abb. 5) und diese Strom produzierten. Um die gemessenen Werte zu vergleichen wurde ebenfalls ein Biofilm auf einer Kohleelektrode inkubiert.

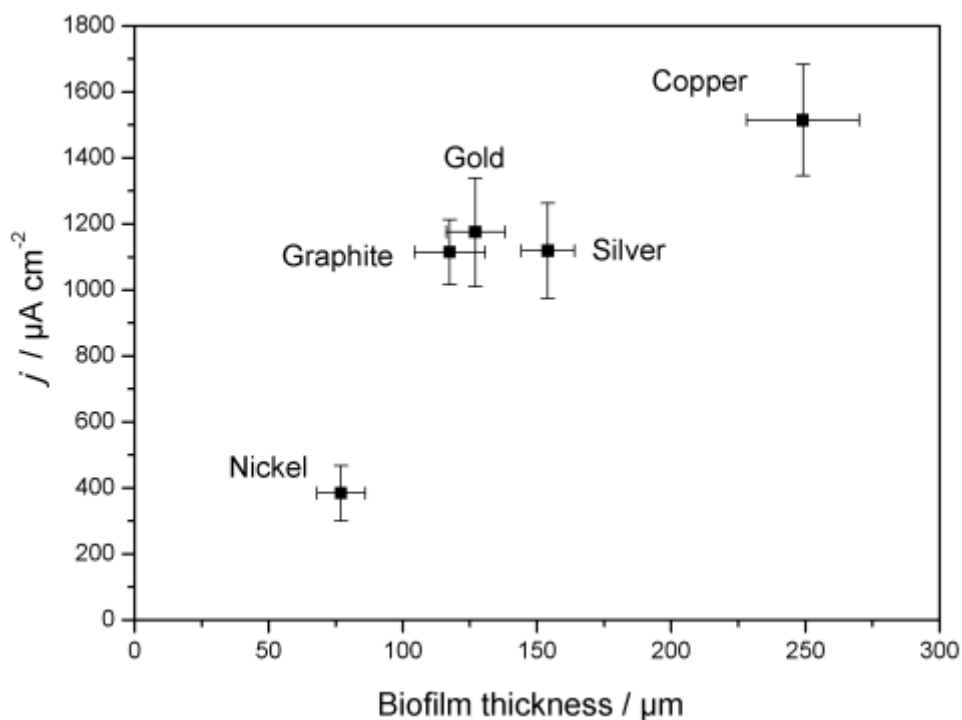


Abb. 5: Gegenüberstellung der Biofilm-Dicken gegen die Stromdichte der einzelnen getesteten Elektroden.^[156]

Für die mit Silber und Kupfer bedampften Elektroden wurde eine Stromdichte von 1.1 mA cm^{-2} (Ag) und 1.5 mA cm^{-2} (Cu) gefunden. Für das Vergleichsmaterial Graphit wurde ein Wert von 1.0 mA cm^{-2} gefunden. Die mit Kupfer und Silber beschichteten Proben lieferten also im Vergleich zu Graphit etwas mehr Strom. Dieser Befund war zunächst überraschend. Bei genauerer Betrachtung fällt aber auf, dass sich auf den Elektroden überwiegend *Geobacter*-Arten abgeschieden haben, welche dafür bekannt sind, sich auch auf Metallen wie Silber und Kupfer abzuscheiden und Biofilme zu bilden.^[170–172] Um einen Überblick über verschiedene Materialien zu erhalten wurden neben den oben genannten Metallen noch die Verwendbarkeit von Edelstahlblech, Titanblech und Kobaltblech untersucht (Abb. 6). Bei den Elektroden aus Titan und Kobalt konnten im Gegensatz zu den anderen Materialien durch Passivierung keine Stromdichten gemessen werden. Es wurde ebenfalls untersucht, welche Dicke der Biofilm auf den entsprechenden Elektroden ausbilden konnte. Dabei wurde gefunden, dass die Dicke des Biofilms auf Nickel am geringsten und auf Kupfer am größten ist. Kupfer ist den Ergebnissen entsprechend das vielversprechendste Material um Elektroden für mikrobielle Brennstoffzellen auf Basis von Metallschwämmen zu entwickeln.

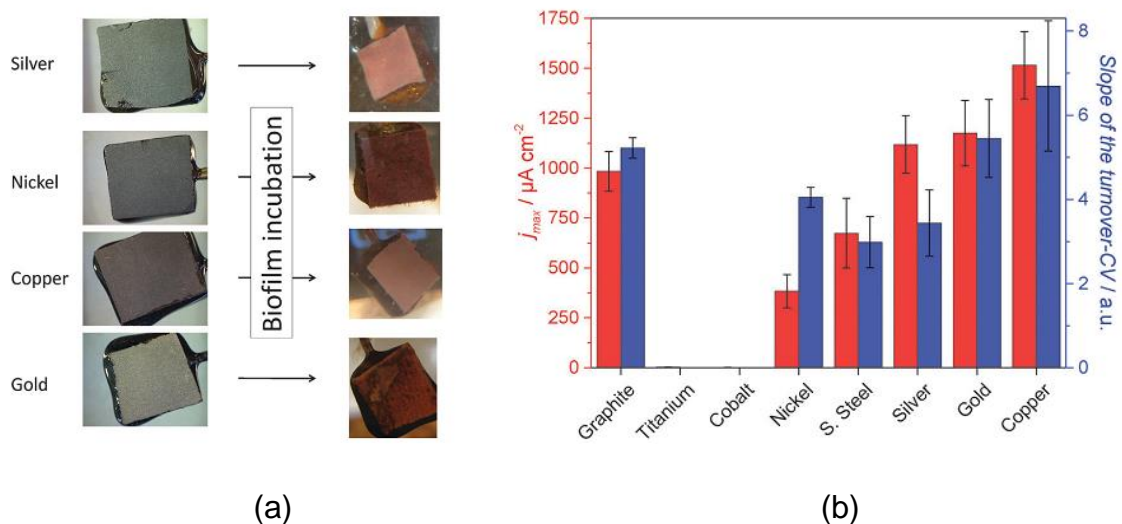


Abb. 6: Fotografische Aufnahmen der mit Metallen bedampften Elektroden vor und nach der Besiedelung mit einem Biofilm aus *Geobacter* (a), gemessene elektrochemische Stromdichten der verschiedenen verwendeten Materialien (b).^[156]

Neben der Verwendbarkeit der Materialien wurde ebenfalls eine Kostenberechnung für die Elektroden durchgeführt. Es erscheint zunächst wirtschaftlich günstiger eine Elektrode aus Graphit zu fertigen als eine Elektrode auf Kupferbasis, da Kupfer ein sehr dichtes Metall (8.9 g cm^{-3}) mit einem Preis von etwa $5500 \text{ US \$ t}^{-1}$ ist. Da die Leitfähigkeit von Kupfer aber ca. drei Größenordnungen höher als Graphit ist, wird von Graphit wesentlich mehr Material benötigt um eine vergleichbare Leitfähigkeit zu erhalten. Eine hohe Leitfähigkeit der Elektrode ist wichtig, da nach dem Ohm'schen Gesetz (4) die Elektrode bei einem hohen Widerstand die durch die Bakterien produzierte Energie in Wärme umsetzt und somit die Leistung und Stromausbeute geringer ist. Wird die Leitfähigkeit einer 10 mm dicken Graphitelektrode mit einer Fläche von 1 m^2 als Basis genommen, so ergibt sich ein Gewicht von 18 Kg und ein Preis von ca. 26 US\$. Im Gegensatz dazu wäre nur eine 0.011 mm dicke Kupferelektrode nötig um die gleiche Leitfähigkeit zu erreichen. Daraus ergibt sich eine Materialmenge von 97 g Kupfer was einem Materialpreis von 0.5 US \$ entspricht. Dieser Vergleich zeigt, dass die Verwendung einer Kupferelektrode im Vergleich zu Graphit wirtschaftlich günstiger wäre.

2.2 Large Multipurpose Exceptionally Conductive Polymer Sponges Obtained by Efficient Wet-Chemical Metallization^[39]

Seit der Entdeckung von der Aufschäumbarkeit von Polymeren im letzten Jahrhundert wurden viele verschiedene Schäume oder Schwämme aus Polymeren hergestellt, die unterschiedliche Morphologien aufweisen. Eine dieser Morphologien ist die offenzellige Struktur, welche beim Aufschäumen von Melamin Formaldehyd Harz (MF) gebildet wird. Diese entsteht unter dem Einsatz von Mikrowellen bei denen das Material aufgeheizt und somit durch Bildung von Wasserdampf aufgeschäumt und polymerisiert wird. Dieses Material weist neben einer außerordentlichen Porosität von >99% eine Art Faserstruktur auf, bei der die Fasern einen Durchmesser von 5 μm besitzen. Die sich dabei bildenden offenen Poren besitzen eine mittlere Porengröße von ca. 80 μm . Diese Eigenschaften machen dieses Material interessant für die Verwendung als Elektrodengerüst in mikrobiellen Brennstoffzellen. Durch die relativ dünnen Fasern besitzt das Material eine innere Oberfläche von ca. 5 m^2 / g. Die relativ großen Poren des Materials sorgen dafür, dass sich ein Biofilm auf diesen Fasern abscheiden kann und dieser sehr gut mit Nährstoffen versorgt wird. Obwohl das verwendete Polymer aus einem Duroplast besteht besitzt dieses Material dennoch eine gewisse Elastizität, was auf dessen innere Struktur zurückzuführen ist. In der hier vorliegenden Publikation wurde ein solches Material als Templat verwendet um auf dessen Oberfläche Kupfer und Silber abzuscheiden. Dafür wurde die Methode der stromlosen Abscheidung dieser Metalle gewählt, da im Gegensatz zur galvanischen Abscheidung das zu beschichtende Material nicht leitfähig sein muss. Die Oberfläche des Materials musste allerdings zunächst aktiviert werden, was durch eine Beschichtung mit Poly-4-vinylpyridin (P4VP) und Silbernanopartikeln (AgNP) erfolgte. Im Gegensatz zu anderen Publikationen, welche die stromlose Beschichtung von Polymeren beschreiben, musste die Schwammoberfläche dafür nicht angeätzt werden. Die Aktivierung der Oberfläche erfolgte in der Weise, dass ein MF Schwamm in eine methanolische Lösung von P4VP eingebracht und danach getrocknet wurde. Die so erhaltene Schicht an P4VP konnte danach genutzt werden, um citratstabilisierte AgNP aus einer wässrigen Lösung auf der Oberfläche des Schwamms abzuscheiden. Diese Nanopartikel wirkten bei der Versilberung als Wachstumskeime und bei der

Verkupferung als Katalysator um die Metallschichten aufwachsen zu lassen. Die Gewichtszunahme an P4VP und der AgNP betrug dabei nur 3.2 ± 0.6 gew.% bzw. 1.6 ± 1.1 gew.%. Dies zeigt, dass nur eine sehr geringe Menge an Ligand und Aktivator benötigt wurde um die Oberfläche für die stromlose Metallisierung zu aktivieren. Nach der Aktivierung erfolgte die jeweilige Metallisierung, wobei die aufgetragene Schichtdicke an Metall gut mit der Reaktionszeit korreliert werden konnte. Die Aufnahme des Silbers verlief zunächst linear, verlangsamte sich mit der Zeit aber. Die Ursache dafür war wahrscheinlich eine Erschöpfung des Metallisierungsbades (Abb. 7a). Bei der Verkupferung startete die Metallisierung erst nach einer Induktionsperiode nach der die Metallisierung linear verlief. Mit ansteigender Schichtdicke an Silber und Kupfer stieg auch die Leitfähigkeit der Schwämme an. Dies wurde durch Widerstandsmessungen an den Schwämmen nach Abbruch der Metallisierungsreaktionen und bei unterschiedlichen Reaktionszeiten untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Leitfähigkeit mit zunehmender Schichtdicke bei beiden Metallen exponentiell ansteigt (Abb. 7b). Besonders hierbei war jedoch, dass die Leitfähigkeit der verkupferten Schwämme bei gleicher Metallaufnahme wesentlich größer war als die der versilberten Schwämme. Die genauen Umstände dieses Ergebnisses konnten bis heute noch nicht geklärt werden. Es wird vermutet, dass durch die unterschiedliche Chemie der Metallisierungslösungen ein Kristallwachstum der Metalle mit einem unterschiedlich ausgeprägten Zusammenwachsen der jeweiligen Metallkristalle stattfindet. Es ist bekannt, dass wenn Metalle aus Körnern aufgebaut sind ein Widerstand an dessen Korngrenzen auftritt. Je nachdem wie viele Korngrenzen sich in einer solchen Metalllage befinden und wie gut die einzelnen Körner miteinander verbunden sind, können Metalle so deutlich unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen.^[173] Verglichen mit Schwämmen oder Schäumen auf Kohlenstoffbasis besitzen die in dieser Veröffentlichung gezeigten Schwämme eine außerordentlich gute Leitfähigkeit was auf die homogene Abscheidung der Metalle und die höheren Leitfähigkeiten von Metallen zu Kohlenstoffmaterialien zurückzuführen ist (Abb. 8a).

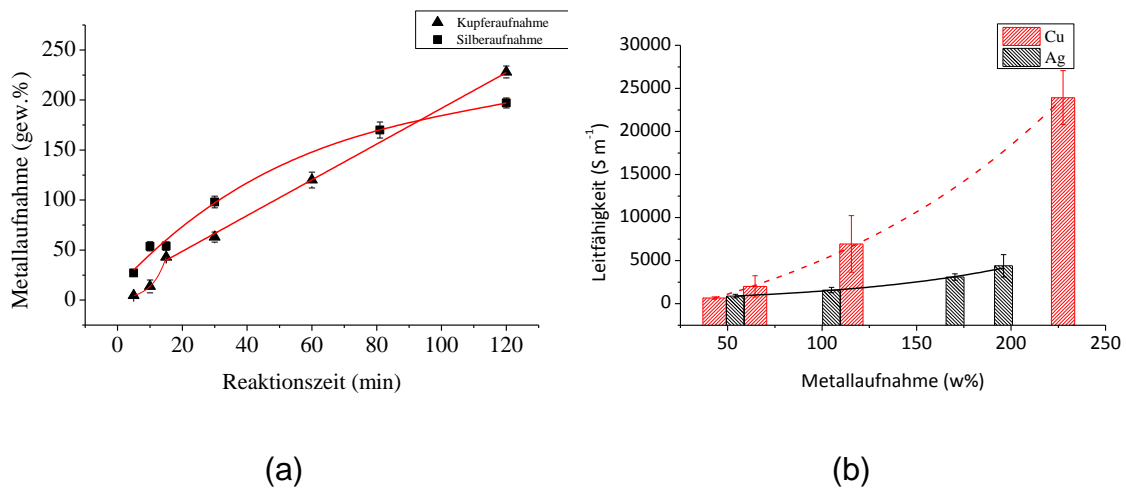


Abb. 7: Metallaufnahme der Schwämme nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (a), Leitfähigkeiten der versilberten und verkupferten Schwämme bei unterschiedlichen Metallaufnahmen (b).^[39]

Die Homogenität der aufgetragenen Schichtdicke an Kupfer wurde beispielhaft an einem Schwamm mittels REM untersucht, der mit einer Kupferaufnahme von 229 Gew.% metallisiert wurde (Abb. 8b). Dabei wurde festgestellt, dass die Kupferschicht über den Schwamm mit 450 – 850 nm Dicke relativ homogen verteilt ist. Anzunehmen war, dass der Schwamm im Inneren durch Diffusionshemmung eine geringere Schichtdicke aufweist wie auf der Außenseite des Schwamms, die direkt Kontakt zur Metallisierungslösung hat. Die Auswertung zeigte aber, dass die Kupfermenge an gewissen Punkten konzentriert ist, die nicht mit der Eindringtiefe der Metallisierungslösung korreliert. Der Grund dafür muss also an einem bis dahin noch unbekannten Grund liegen.

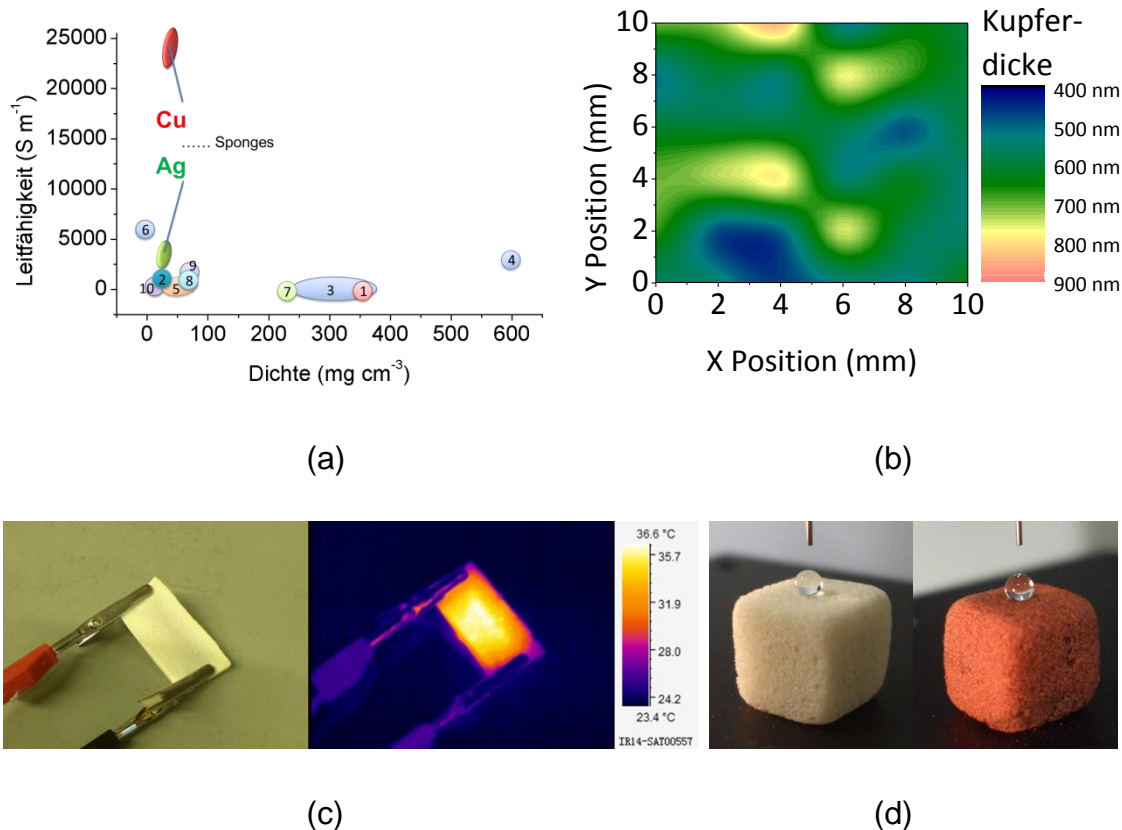


Abb. 8 : Vergleich der Leitfähigkeiten unterschiedlicher poröser Kohlenstoffmaterialien mit den hergestellten metallisierten Schwämmen gegen deren Dichte (a): 1: Graphen Polymer Komposit,^[174] 2: Graphen Aerogel,^[175] 3: Komposit aus mehrwandigen Kohlenstoffnanofasern und Polyurethan,^[176] 4: Poröser Kohlenstoff,^[177] 5: Kohlenstoff Nanoröhren und poröser Kohlenstoff,^[177] 6: 3D Graphen,^[178] 7: Polypyrrol Polyurethan Komposit,^[179] 8: Polypyrrol Poly(vinylalkohol) Komposit,^[180] 9: Reduziertes Graphenoxid^[181] und 10: Kohlenstoff Nanoröhren Aerogel,^[182] Verteilung der Kupferschichtdicke gegenüber der Position im Schwamm (b), Wärmebildaufnahme eines versilberten Schwamms unter Stromfluss von 1A (c), fotografische Aufnahme eines Wassertropfens auf einem verkupferten und einem versilberten Schwamm (d).^[39]

Die Schwämme zeigen neben der sehr guten elektrischen Leitfähigkeit außerdem noch ein superhydrophobes Verhalten und außerdem die Eigenschaft bei hohem Stromfluss Wärme zu produzieren (Abb. 8c+d). Dies macht diese Schwämme neben der Verwendung als Elektrodenmaterial ebenfalls interessant für die Verwendung als Heizelement oder für die Verwendung als wasserabweisendes, leitfähiges Isolationsmaterial.

2.3 Metal-polymer hybrids as novel anode platform for microbial electrochemical technologies^[159]

Die vorliegende Veröffentlichung zeigt die Verwendung von verkupferten Basotect® Schwämmen als Elektrodenmaterial für mikrobielle Brennstoffzellen. Dabei hat sich bei den Untersuchungen in Braunschweig gezeigt, dass die Elektroden kolonisiert wurden und die Bakterien einen Biofilm ausbilden konnten. Die in Bayreuth hergestellten Anoden liefern in einer mikrobiellen Brennstoffzelle eine Stromdichte von bis zu 15.5 mA cm^{-3} . Die Stromabgabe dieser Anoden war dabei über eine Zeit von mehr als 75 Tagen stabil und die erreichte Stromdichte ist bis heute einer der höchsten gefundenen Werte.^[183] Dies wurde für zwei verschiedene Schwammsysteme untersucht. Diese unterschieden sich darin, dass ein Schwammsystem mit einer aufgetragenen Kupfermenge von +133% und ein anderes mit einer aufgetragenen Kupfermenge von +206% verwendet wurde. Das System mit weniger aufgetragenen Kupfer lieferte geringere Stromdichten ($\text{max. } 9 \text{ mA cm}^{-3}$) verglichen mit dem entsprechenden System einer höheren aufgetragenen Kupfermenge. Der Grund für diese Beobachtung lag wahrscheinlich an der geringeren Leitfähigkeit der weniger stark verkupferten Schwammprobe. Außerdem ist die Kupferschicht bei einer geringeren aufgetragenen Menge dünner, so dass sich bakterieninduzierte Oxidationsreaktionen sehr viel stärker auf die Leitfähigkeit der Kupferschicht auswirken können als bei einer dickeren Kupferschicht.

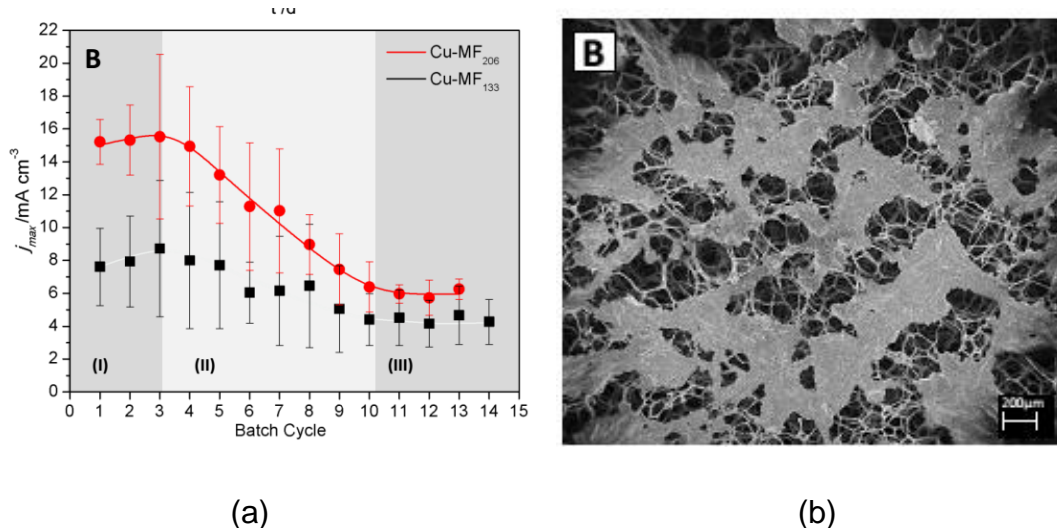


Abb. 9: Gemessene Stromabgaben der verkupferten Basotect® Schwämme als Anode in einer mikrobiellen Brennstoffzelle (a), elektronenmikroskopische Aufnahme des gebildeten Biofilms auf der Außenseite einer solchen Elektrode (b).^[159]

Es wurde außerdem festgestellt, dass die Elektroden bis zu ihrem dritten Zyklus (ca. 9 Tage nach der Kolonisierung) die höchste Stromausbeute liefern. Danach fällt die Stromabgabe linear ab bis nach etwa 35 Tagen eine stabile Stromabgabe von etwa 7 mA cm^{-3} gemessen werden kann (Abb. 9a). Der Grund für das Absinken der Stromausbeute war, dass sich auf der Oberfläche der Elektrode ein dichter Biofilm bildete. Dieser konnte die darunterliegenden Poren verschließen, wodurch der innere Biofilm der Elektrode nicht mehr mit Nährmedium versorgt wurde. So konnten die Bakterien nur noch in geringerem Maße Strom produzieren. Die Bildung eines Biofilms auf der Oberfläche der Elektroden konnte elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden (Abb. 9b). Die Stromproduktion der mit einem Biofilm bewachsenen Anode lag, berechnet auf die resultierende Oberfläche, für den niedrig verkupferten Schwamm bei 0.84 mA cm^{-3} und für den hoch verkupferten Schwamm entsprechend bei 0.91 mA cm^{-3} . Diese Werte unterscheiden sich zu denen die auf reinen Kupferoberflächen gefunden wurden (1.5 mA cm^{-3}).^[156] Das liegt wahrscheinlich daran, dass die Kontaktfläche der metallisierten Schwammoberfläche zu dem Biofilm auf der Oberfläche nur 46% beträgt, nachgewiesen durch konfokale Laserrastermikroskopie. Es zeigt sich, dass die verwendeten Basotect® Schwämme zum Design von dreidimensionalen Anoden für mikrobielle Brennstoffzellen eine gute Referenz bieten. Allerdings besitzen diese nicht die benötigten Porengrößen um eine Biofilmbildung, und damit ein Verschließen der Poren, auf ihrer Außenfläche zu

verhindern. Hierfür müssen andere Schwammgeometrien getestet werden, was aber durch die Möglichkeiten des Designs von Schwamm und Schaumstrukturen aus Polymeren nicht schwierig sein dürfte.

2.4 Wet-Laid Meets Electrospinning: Nonwovens for Filtration

Applications from Short Electrospun Polymer Nanofiber Dispersions^[93]

In der vorliegenden Veröffentlichung wird gezeigt wie aus elektrogesponnenen ungeordneten Fasermatten durch Zerkleinern Dispersionen hergestellt werden können. Mit diesen Dispersionen ist es möglich mittels dem sogenannten Nasslegeverfahren Filtermembranen mit hoher Produktivität herzustellen (Abb. 10).

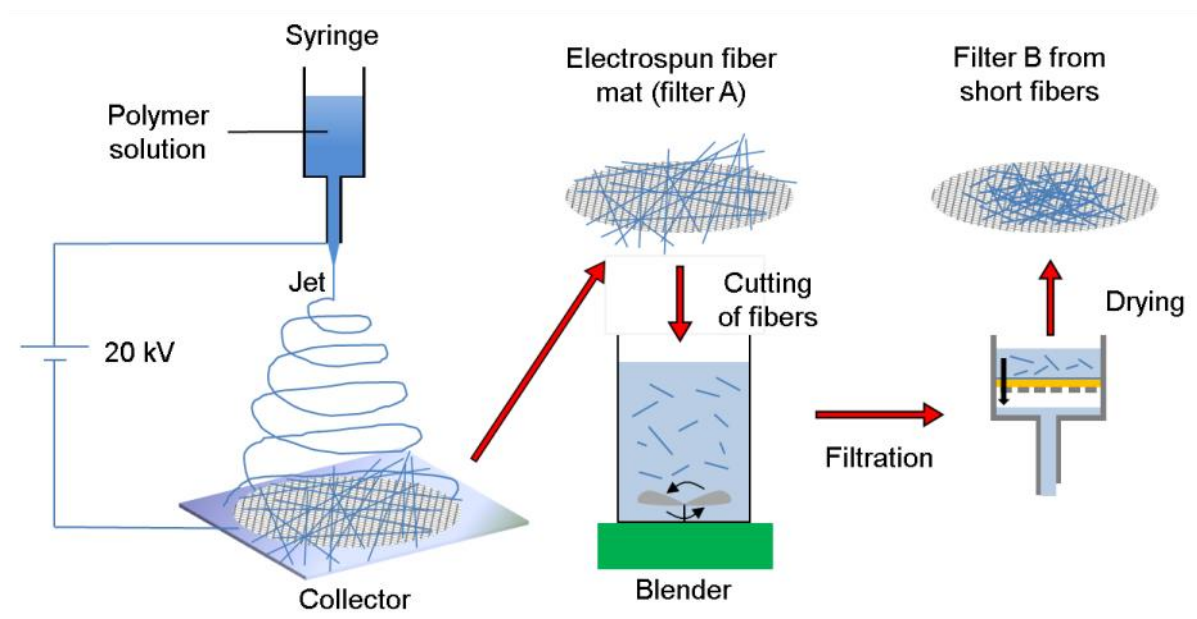


Abb. 10: Schematische Darstellung der Herstellung von elektrogesponnenen Fasermatten und die Verwendung dieser zur Herstellung von Faserdispersionen die im Nasslegeverfahren wiederum zur Herstellung von Membranen dienen können.^[93]

Der Vorteil von dispergierten Nanofasern ist, dass sich diese Dispersion mit jeglichen anderen Partikeln oder Fasern mischen lässt. Bei der klassischen Methode, Fasern auf einen Träger zu spinnen und direkt als Membran zu verwenden, treten der geringe Durchsatz an Nanofasern und das Verbringen des Trägers in einen Raum, der mit Lösungsmitteldämpfen und Hochspannung in Kontakt steht, zwangsweise auf. Daneben ist es nur mit großem technischem Aufwand möglich während des Elektrosppinnprozesses Fremdstoffe in die Nanofasermembran einzulagern sofern diese nicht in der Polymerlösung, oder Schmelze dispergiert oder gelöst sind. Durch das Entkoppeln des Spinnprozesses vom Herstellen dieser Filtermembran können diese Nachteile direkt umgangen werden. Die Fasersuspensionen können auf Vorrat produziert und danach mit den gewünschten Zuschlagsstoffen in einer Dispersion vermischt werden. Erst dann kann die Herstellung der Filtermembran durch ein Nasslegeverfahren erfolgen.

Bei den Versuchen zur Herstellung solcher Membranen sollte untersucht werden, in wie weit sich solche Membranen von denen unterscheiden, welche direkt durch Elektrosppinnen hergestellt wurden. Dafür wurde Polyamidocarbonsäure (PAS) verwendet, welche direkt mit verschiedenen Flächengewichten auf Edelstahlnetze gesponnen wurde. Auf gleichartige Netze wurden Nanofasern als Suspension aufgetragen, welche durch Schneiden einer schon hergestellten Fasermatte erhalten wurden. Die Ergebnisse zeigten, dass beim Schneiden der PAS Fasermatte Fasern mit einer Länge von $87 \pm 53 \mu\text{m}$ und einem Durchmesser von $0.32 \pm 0.10 \mu\text{m}$ in Form einer Dispersion erhalten wurden. Diese Fasersuspensionen waren über Tage stabil, es trat keine Flockung auf. Nach dem Nasslegen dieser Fasern zu einer Membran wurden die Filtrationseigenschaften dieser an einem Filtrationsprüfstand untersucht. Danach wurden diese mit den Eigenschaften von Fasermatten verglichen, welche direkt durch Elektrosppinnen einer PAS Lösung aus DMF mit einem ähnlichen Flächengewicht hergestellt wurden. Die Ergebnisse zeigten, dass sich sowohl die elektrospponnenen Membranen als auch die durch Nasslegung hergestellten Membranen in der Filtrationseffizienz kaum unterscheiden (Abb. 11a). Lediglich der Druckverlust, der bei einer Anströmgeschwindigkeit von 5.3 cm s^{-1} gemessen wurde, unterschied sich bei beiden Verfahren. Der Druckverlust stieg mit zunehmendem Flächengewicht an Fasern, bei der Verwendung von nassgelegten Membranen steiler an, als bei den elektrospponnenen Membranen (Abb. 11b). Dies lässt sich zurückführen auf eine höhere Dichte der nassgelegten Membranen

($85 \pm 27 \text{ mg cm}^{-3}$) gegenüber der Membranen hergestellt durch direktes Elektrosponnen ($53 \pm 6 \text{ mg cm}^{-3}$).

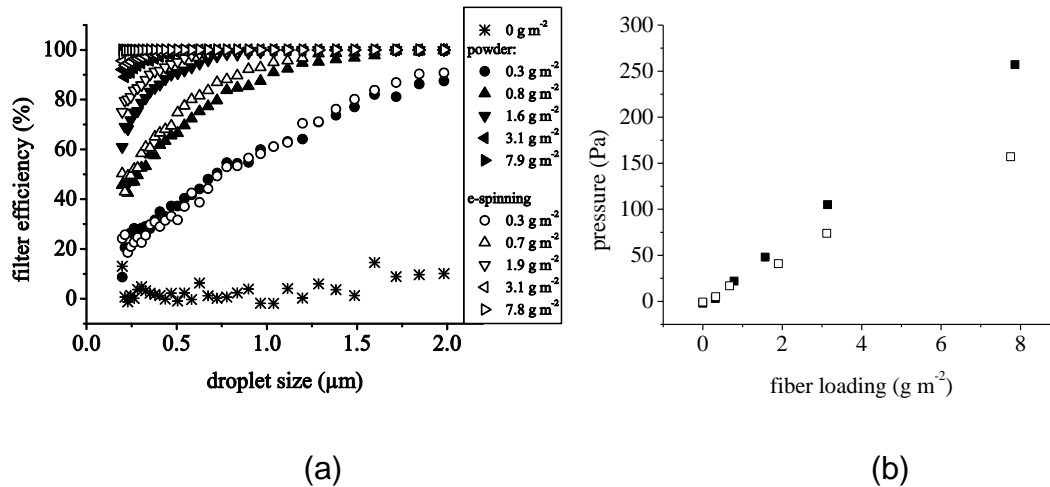


Abb. 11: Gemessene Filtrationseffizienz der elektrogesponnenen Membranen (leere Symbole) und der durch Nasslegung hergestellten Membranen (volle Symbole) gegen die Tröpfchengröße des Testaerosols bei unterschiedlichen Flächengewichten (a), Auftragung des benötigten Drucks für einen Fluss von 8.5 L min^{-1} durch die hergestellten elektrogesponnenen (leere Symbole) und durch nasslegen hergestellten (volle Symbole) Membranen gegen das Flächengewicht der Membranen (b).^[93]

Da sich die Filtrationseigenschaften von nassgelegten Nanofasermembranen zu denen durch Elektrosponnen hergestellten Membranen nicht wesentlich unterscheiden, ist es z. B. möglich Bakteriendispersionen zusammen mit leitfähigen Trägern direkt in diese Membranen einzuarbeiten. Dieses Verfahren könnte dazu beitragen neue Polymer/Bakterien Komposite herzustellen, welche als Elektrodenmaterialien für die Verwendung in einer mikrobiellen Brennstoffzelle dienen.

2.5 Individueller Beitrag zu Publikationen

Im Folgenden werden die individuellen Beiträge jedes Autors und der Co-Autoren für jede Veröffentlichung im Detail spezifiziert.

Does it have to be carbon? Metal anodes in microbial fuel cells and related bioelectrochemical systems

Veröffentlicht in Energy & Environmental Science

Von: André Baudler, Igor Schmidt, Markus Langner, Andreas Greiner und Uwe Schröder

Das Konzept zu dieser Arbeit wurde von Herrn Prof. Andreas Greiner zusammen mit Prof. Uwe Schröder erarbeitet und zusammen mit mir und André Baudler bearbeitet. Zur Bereitstellung der benötigten Metalle wurden von mir Nickel und Gold aus Lösung gefällt um die reinen Metalle zu erhalten. Diese wurden dann von Christian Schwarz im Lehrstuhl Experimentalphysik II der Uni Bayreuth zusammen mit Silber und Kupfer auf die präparierten Grafitplättchen aufgedampft. Der entsprechende Abschnitt in den zusätzlichen Informationen des Artikels wurde von mir geschrieben. Die Arbeiten mit den Bakterien, die Ermittlung der Stromausbeute und die anderen Arbeiten an den Elektroden und resultierenden Brennstoffzellen wurden von André Baudler und Igor Schmidt durchgeführt. Der Artikel und der Rest der zusätzlichen Informationen wurde von André Baudler und Prof. Uwe Schröder geschrieben und von Herrn Prof. Andreas Greiner und mir auf Fehler geprüft.

Large Multipurpose Exceptionally Conductive Polymer Sponges Obtained by Efficient Wet-Chemical Metallization

Veröffentlicht in Advanced Functional Materials

Von: Markus Langner, Seema Agarwal, André Baudler, Uwe Schröder und Andreas Greiner.

Das Konzept zu dieser Arbeit wurde von Herrn Prof. Andreas Greiner zusammen mit mir erarbeitet. Für diese Arbeit habe ich die verwendeten Schwämme sowohl aktiviert als auch mit Kupfer und Silber metallisiert. Die dafür nötigen Lösungen wurden von mir hergestellt. Ich habe die Dichte der Schwämme vor und nach dem Metallisieren bestimmt sowie die Leitfähigkeit und die superhydrophoben Eigenschaften. Die Porositätsmessungen sowie die Erstellung des entsprechenden Graphen wurden durch mich durchgeführt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schwammoberflächen wurden ebenfalls von mir durchgeführt. Ich führte auch das Mapping der Kupferschichtdicke durch, sowie die Gegenüberstellung der leitfähigen Eigenschaften der Schwämme gegen die in der Literatur angegebene Werte für Kohlenstoffmaterialien. Von mir wurde ebenfalls das LED Leuchtelement gebaut und die Aufheiz- sowie Isolationseigenschaften der Schwämme bestimmt. Das Manuskript sowie die beigefügten Informationen wurden von mir unter Aufsicht von Prof. Andreas Greiner geschrieben. Prof. Seema Agarwal, André Baudler, sowie Prof. Uwe Schröder halfen bei der Korrektur des fertigen Manuskripts. Die transmissionselektronischen Aufnahmen der Silbernanoartikel wurden von Melissa Köhn durchgeführt.

Metal-polymer hybrids as novel anode platform for microbial electrochemical technologies

Veröffentlicht in ChemSusChem

Von: André Baudler, Markus Langner, Camilla Rohr, Andreas Greiner und Uwe Schröder

In dieser Arbeit wurden von mir die Schwammproben hergestellt und André Baudler zur Verfügung gestellt. Das Konzept zu dieser Arbeit wurde von Herrn Prof. Andreas Greiner zusammen mit Prof. Uwe Schröder erarbeitet und zusammen mit mir und André Baudler vervollständigt. Dieser hat die entsprechenden Messungen durchgeführt. Darunter die REM Aufnahmen, cyclovoltammetrische Messungen, Messungen der Stromausbeute und Kultivierung der Bakterien auf der Elektrodenoberfläche sowie die Präparation der Elektroden aus den Schwämmen. André Baudler hat das Manuskript geschrieben, welches von Uwe Schröder als Betreuer korrigiert wurde. Die Endkontrolle und Korrektur wurde von mir und von Herrn Prof. Greiner durchgeführt.

Wet-Laid Meets Electrospinning: Nonwovens for Filtration Applications from Short Electrospun Polymer Nanofiber Dispersions

Veröffentlicht in Macromolecular Rapid Communications

Von: Markus Langner und Andreas Greiner

Das Konzept zu dieser Arbeit wurde von Herrn Prof. Andreas Greiner zusammen mit mir ausgearbeitet. In dieser Arbeit wurden die Fasern von mir gesponnen, diese zerkleinert und die entsprechenden Membranen hergestellt. Von mir wurden ebenfalls die Analysen zur Bestimmung der Dichte, Porosität, Faserlänge, Längenverteilung und die REM sowie optisch-mikroskopischen Messungen durchgeführt. Die Filtrationstests wurden von Alexander Kern aus dem Arbeitskreis

MCI (Uni Bayreuth) durchgeführt. Das Manuskript wurde von mir geschrieben und von Prof. Andreas Greiner überprüft und korrigiert. Die Arbeit wurde von Prof. Andreas Greiner überwacht.

3 Quellen

- [1] M.C. Potter, *Proc. R. Soc. Ser. B* **1912**, 84, 260.
- [2] H. J. Kim, H. S. Park, M. S. Hyun, I. S. Chang, M. Kim, B. H. Kim, *Enzyme Microb. Tech.* **2002**, 30, 145.
- [3] B. Min, B. E. Logan, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 5809.
- [4] S. Chen, H. Hou, F. Harnisch, S. A. Patil, A. A. Carmona-Martinez, S. Agarwal, Y. Zhang, S. Sinha-Ray, A. L. Yarin, A. Greiner, U. Schröder, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1417.
- [5] E. Zussman, X. Chen, W. Ding, L. Calabri, D. A. Dikin, J. P. Quintana, R. S. Ruoff, *Carbon* **2005**, 43, 2175.
- [6] J. L. Hedrick, R. DiPietro, C. Plummer, J. Hilborn, R. Jerome, *Polymer* **1996**, 37, 5229.
- [7] W. A. Phillip, J. Rzayev, M. A. Hillmyer, E. L. Cussler, *J. Membrane Sci.* **2006**, 286, 144.
- [8] H. Schoof, J. Apel, I. Heschel, G. Rau, *J. Biomed. Mater. Res.* **2001**, 58, 352.
- [9] Y. Wang, C. Chang, L. Zhang, *Macromol. Mater. Eng.* **2009**.
- [10] T. Zhai, Q. Zheng, Z. Cai, H. Xia, S. Gong, *Carbohydr. Polym.* **2016**, 148, 300.
- [11] C. A. Calles-Arriaga, J. López-Hernández, M. Hernández-Ordoñez, R. A. Echavarría-Solís, V. M. Ovando-Medina, *Ingeniería, Investigación y Tecnología* **2016**, 17, 15.
- [12] D. Wang, Zhang, ,Xiaoxian, S. Luo, S. Li, *AMPC* **2012**, 2, 63.
- [13] B. G. Kim, D. G. Lee, *J. Mater. Process. Tech.* **2008**, 201, 716.
- [14] X. Cao, L. James Lee, T. Widya, C. Macosko, *Polymer* **2005**, 46, 775.
- [15] G. Harikrishnan, C. I. Lindsay, M. A. Arunagirinathan, C. W. Macosko, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 1913.
- [16] M. M. Bernal, M. A. Lopez-Manchado, R. Verdejo, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 971.
- [17] K. Pielichowski, K. Kulesza, E. M. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 2319.

- [18] J. Shen, X. Cao, L. James Lee, *Polymer* **2006**, 47, 6303.
- [19] K. Taki, T. Yanagimoto, E. Funami, M. Okamoto, M. Ohshima, *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 1004.
- [20] Y. S. Nam, J. J. Yoon, T. G. Park, *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, 53, 1.
- [21] A. Barbetta, N. R. Cameron, *Macromolecules* **2004**, 37, 3188.
- [22] K. Kabiri, H. Omidian, M. J. Zohuriaan-Mehr, *Polym. Int.* **2003**, 52, 1158.
- [23] A. Menner, R. Verdejo, M. Shaffer, A. Bismarck, *Langmuir* **2007**, 23, 2398.
- [24] K. Haibach, A. Menner, R. Powell, A. Bismarck, *Polymer* **2006**, 47, 4513.
- [25] S. Zhang, J. Chen, *Chem. Commun.* **2009**.
- [26] F.-C. Buciuman, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Catal. Today* **2001**, 69, 337.
- [27] L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Negro, *J. Eur Ceram. Soc.* **1998**, 18, 1339.
- [28] S. N. Jayasinghe, M. J. Edirisinghe, *J. Porous Mat.* **2002**, 9, 265.
- [29] J. Banhart, *Prog. Mater. Sci.* **2001**, 46, 559.
- [30] T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama, A. Kitahara, *Adv. Eng. Mater.* **2000**, 2, 179.
- [31] X. Gui, J. Wei, K. Wang, A. Cao, H. Zhu, Y. Jia, Q. Shu, D. Wu, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 617.
- [32] A. Özcan, Y. Şahin, A. Savaş Koparal, M. A. Oturan, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 616, 71.
- [33] H. Sun, A. Li, Z. Zhu, W. Liang, X. Zhao, P. La, W. Deng, *ChemSusChem* **2013**, 6, 1057.
- [34] P. Kannan, J. J. Biernacki, D. P. Visco, W. Lambert, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2009**, 84, 139.
- [35] J. U. Ha, S. K. Jeoung, P.-C. Lee, Y. J. Hwang, B. K. Nam, I.-S. Han, S. B. Kwak, J. Y. Lee, *Polymer Korea* **2015**, 39, 64.
- [36] M. A. Hillmyer, in *Block Copolymers II*, Vol. 190 (Ed.: V. Abetz), Springer-Verlag. Berlin/Heidelberg **2005**, p. 137.
- [37] A. Wilke, J. Weber, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 5226.
- [38] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir* **1997**, 13, 6267.
- [39] M. Langner, S. Agarwal, A. Baudler, U. Schröder, A. Greiner, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 6182.
- [40] H. Ren, H. Tian, C. L. Gardner, T. L. Ren, J. Chae, *Nanoscale* **2016**, 8, 3539.
- [41] N. Chen, Q. Pan, *ACS Nano* **2013**, 7, 6875.

- [42] D. Zang, C. Wu, R. Zhu, W. Zhang, X. Yu, Y. Zhang, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8410.
- [43] V. H. Pham, J. H. Dickerson, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 14181.
- [44] B. You, J. Jiang, S. Fan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 15302.
- [45] W. Chen, R. B. Rakhi, L. Hu, X. Xie, Y. Cui, H. N. Alshareef, *Nano Lett.* **2011**, 11, 5165.
- [46] X. L. Wu, T. Wen, H. L. Guo, S. Yang, X. Wang, A. W. Xu, *ACS Nano* **2013**, 7, 3589.
- [47] V. Zielasek, B. Jurgens, C. Schulz, J. Biener, M. M. Biener, A. V. Hamza, M. Baumer, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, 45, 8241.
- [48] G. BUDRONI, A. CORMA, H. GARCIA, A. PRIMO, *J. Catal.* **2007**, 251, 345.
- [49] A. Dutta, M. Rahaman, N. Luedi, M. Mohos, P. Broekmann, *ACS Catal.* **2016**.
- [50] J. König, R. R. Petersen, Y. Yue, *Ceram. Int.* **2015**, 41, 9793.
- [51] Z. Lu, D. Xia, Z. An, *AMM* **2014**, 563, 41.
- [52] J. Kuhn, H.-P. Ebert, M. C. Arduini-Schuster, D. Büttner, J. Fricke, *Int. J. Heat Mass Tran.* **1992**, 35, 1795.
- [53] Z. Taslicukur, C. Balaban, N. Kuskonmaz, *J. Eur Ceram. Soc.* **2007**, 27, 637.
- [54] A. E. Simone, L. J. Gibson, *Acta Materialia* **1998**, 46, 3109.
- [55] L. M. Matuana, C. B. Park, J. J. Balatinecz, *Polym. Eng. Sci.* **1998**, 38, 1862.
- [56] J. Y. Zhang, B. A. Doll, E. J. Beckman, J. O. Hollinger, *Tissue Eng.* **2003**, 9, 1143.
- [57] X. H. Zhu, L. Y. Lee, J. S. Jackson, Y. W. Tong, C. H. Wang, *Biotechnol. Bioeng.* **2008**, 100, 998.
- [58] J. Lyons, C. Li, F. Ko, *Polymer* **2004**, 45, 7597.
- [59] H. Zhou, T. B. Green, Y. L. Joo, *Polymer* **2006**, 47, 7497.
- [60] T. D. Brown, P. D. Dalton, D. W. Hutmacher, *Prog. Polym. Sci.* **2016**.
- [61] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5670.
- [62] M. Peng, D. Li, L. Shen, Y. Chen, Q. Zheng, H. Wang, *Langmuir* **2006**, 22, 9368.
- [63] K. H. Lee, H. Y. Kim, M. S. Khil, Y. M. Ra, D. R. Lee, *Polymer* **2003**, 44, 1287.
- [64] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 4836.
- [65] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 4531.
- [66] D. H. Reneker, A. L. Yarin, *Polymer* **2008**, 49, 2387.
- [67] A. Koski, K. Yim, S. Shivkumar, *Mater. Lett.* **2004**, 58, 493.

- [68] K. Nayani, H. Katepalli, C. S. Sharma, A. Sharma, S. Patil, R. Venkataraghavan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 1761.
- [69] S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8456.
- [70] C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **2004**, *37*, 573.
- [71] S. R. Mishra, K. Ranjith, S. K. Swathi, P. C. Ramamurthy, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 013302.
- [72] G. Chen, Y. Xu, D.-G. Yu, D.-F. Zhang, N. P. Chatterton, K. N. White, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4623.
- [73] Y. Srivastava, M. Marquez, T. Thorsen, *Biomicrofluidics* **2009**, *3*, 012801.
- [74] A. V. Bazilevsky, A. L. Yarin, C. M. Megaridis, *Langmuir* **2007**, *23*, 2311.
- [75] D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 933.
- [76] K. H. Lee, H. Y. Kim, H. J. Bang, Y. H. Jung, S. G. Lee, *Polymer* **2003**, *44*, 4029.
- [77] S. Chen, H. Hou, P. Hu, J. H. Wendorff, A. Greiner, S. Agarwal, *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, *294*, 265.
- [78] M. Ma, Y. Mao, M. Gupta, K. K. Gleason, G. C. Rutledge, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9742.
- [79] V. A. Ganesh, A. S. Nair, H. K. Raut, T. M. Walsh, S. Ramakrishna, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2067.
- [80] Z. Zhang, X. Li, C. Wang, S. Fu, Y. Liu, C. Shao, *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, *294*, 673.
- [81] C. Zhang, X. Li, T. Zheng, Y. Yang, Y. Li, Y. Li, C. Wang, L. Li, *Desalin. Water Treat.* **2012**, *45*, 324.
- [82] M. Bognitzki, M. Becker, M. Graeser, W. Massa, J. H. Wendorff, A. Schaper, D. Weber, A. Beyer, A. Götzhäuser, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2384.
- [83] J. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N. Beck Tan, *Polymer* **2001**, *42*, 261.
- [84] A. Kirecci, Ü. Özkoç, H. İ. İçoğlu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**.
- [85] C.-M. Hsu, S. Shivkumar, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*, 334.
- [86] L. A. Bosworth, S. Downes, *J Polym. Environ.* **2012**, *20*, 879.
- [87] S. Moon, J. Choi, R. J. Farris, *Polym. Eng. Sci.* **2011**, *51*, 1122.
- [88] T. Lin, H. Wang, H. Wang, X. Wang, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1375.
- [89] C. Huang, H. Niu, J. Wu, Q. Ke, X. Mo, T. Lin, *J. Nanomat.* **2012**, *2012*, 1.

- [90] A. Nazir, N. Khenoussi, L. Schacher, T. Hussain, D. Adolphe, A. H. Hekmati, *RSC Adv* **2015**, 5, 76892.
- [91] R. Yang, J. He, L. Xu, J. Yu, *Polymer* **2009**, 50, 5846.
- [92] A. L. Yarin, E. Zussman, *Polymer* **2004**, 45, 2977.
- [93] M. Langner, A. Greiner, *Macromol. Rapid Comm.* **2016**.
- [94] G. Duan, S. Jiang, V. Jérôme, J. H. Wendorff, A. Fathi, J. Uhm, V. Altstädt, M. Herling, J. Breu, R. Freitag, S. Agarwal, A. Greiner, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 2850.
- [95] W.-J. Li, C. T. Laurencin, E. J. Caterson, R. S. Tuan, F. K. Ko, *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, 60, 613.
- [96] T. J. Sill, H. A. von Recum, *Biomaterials* **2008**, 29, 1989.
- [97] L. Buttafoco, N. Kolkman, P. Engbers-Buijtenhuijs, A. Poot, P. Dijkstra, I. Vermes, J. Feijen, *Biomaterials* **2006**, 27, 724.
- [98] J. Sun, K. Bubel, F. Chen, T. Kissel, S. Agarwal, A. Greiner, *Macromol. Rapid Comm.* **2010**, 31, 2077.
- [99] D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [100] L. Lili, Y. Dan, W. Le, W. Wei, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 124, 1912.
- [101] X. Gan, Y. Wu, L. Liu, B. Shen, W. Hu, *Surf. Coat. Tech.* **2007**, 201, 7018.
- [102] F. Hanna, Z. Hamid, A. Aal, *Mater. Lett.* **2004**, 58, 104.
- [103] L. N. Schoenberg, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, 118, 1571.
- [104] Y.-M. Lin, S.-C. Yen, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 178, 116.
- [105] E. Norkus, A. Vaškelis, J. Jačiasauskiene, J. Vaičluniene, E. Gaidamauskas, D. L. Macalady, *J. Appl. Electrochem.* **2005**, 35, 41.
- [106] E. A. Ambundo, M.-V. Deydier, A. J. Grall, N. Aguera-Vega, L. T. Dressel, T. H. Cooper, M. J. Heeg, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4233.
- [107] T. Osborn, N. Galiba, P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, D226.
- [108] P. Balaramesh, S. Rekha, P. Venkatesh, S. Shanmugan, *Chem. Sci. Trans.* **2014**, 3, 1214.
- [109] A. Hung, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 1047.
- [110] H.-C. Koo, J. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, D176.
- [111] I. Baskaran, T. S. Narayanan, A. Stephen, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, 99, 117.
- [112] T. L. Aycok, N. C. Huie, G. Krauss, *MT* **1974**, 5, 1215.

- [113] Van Den Meerakker, J. E. A. M., *J. Appl. Electrochem.* **1981**, 11, 387.
- [114] S. Shingubara, Z. Wang, O. Yaegashi, R. Obata, H. Sakaue, T. Takahagi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, C78.
- [115] J. Li, H. Hayden, P. A. Kohl, *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 1789.
- [116] A. Hung, K. M. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 1, 72.
- [117] D. H. Cheng, W. Y. Xu, Z. Y. Zhang, Z. H. Yiao, *Met. Finish.* **1997**, 95, 34.
- [118] F. Delaunois, P. Lienard, *Surf. Coat. Tech.* **2002**, 160, 239.
- [119] T. Sankara Narayanan, S. K. Seshadri, *J. Alloy. Compd.* **2004**, 365, 197.
- [120] P. Kathirgamanathan, *Polymer* **1994**, 35, 430.
- [121] M. Lelental, *J. Electrochem. Soc.* **1973**, 120, 1650.
- [122] Y. S. Cheng, K. L. Yeung, *J. Membr. Sci.* **1999**, 158, 127.
- [123] Y. Cheng, *J. Membr. Sci.* **2001**, 182, 195.
- [124] A. Vaskelis, A. Jagminienė, R. Juškėnas, E. Matulionis, E. Norkus, *Surf. Coat. Tech.* **1996**, 82, 165.
- [125] H. Honma, T. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 3, 730.
- [126] M. A. Dinderman, W. J. Dressick, C. N. Kostelansky, R. R. Price, S. B. Qadri, P. E. Schoen, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4361.
- [127] Y. Xu, Y. Li, W. Xu, J. Bao, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **2015**, 26, 1159.
- [128] G. Yang, E. Kang, K. Neoh, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 178, 165.
- [129] Y. Chen, M. Cao, Q. Xu, J. Zhu, *Surf. Coat. Tech.* **2003**, 172, 90.
- [130] H.-B. Zhao, K. Pflanz, J.-H. Gu, A.-W. Li, N. Stroh, H. Brunner, G.-X. Xiong, *J. Membr. Sci.* **1998**, 142, 147.
- [131] K. ROTHENBERGER, A. CUGINI, B. HOWARD, R. KILLMEYER, M. CIOCCO, B. MORREALE, R. ENICK, F. BUSTAMANTE, I. MARDILOVICH, Y. MA, *J. Membr. Sci.* **2004**, 244, 55.
- [132] Y. Okinaka, R. Sard, C. Wolowodiuk, W. H. Craft, T. F. Retajczyk, *J. Electrochem. Soc.* **1974**, 121, 56.
- [133] S. Hrapovic, Y. Liu, G. Enright, F. Bensebaa, J. H. T. Luong, *Langmuir* **2003**, 19, 3958.
- [134] R. Zeis, A. Mathur, G. Fritz, J. Lee, J. Erlebacher, *J. Power Sources* **2007**, 165, 65.
- [135] Z. Liu, X. Lin, J. Y. Lee, W. Zhang, M. Han, L. M. Gan, *Langmuir* **2002**, 18, 4054.
- [136] S. Aramyanov, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 323.

- [137] L. Tongxiang, G. Wenli, Y. Yinghui, T. Chunhe, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2008**, 28, 55.
- [138] B. Guo, S. Zhao, G. Han, L. Zhang, *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 5174.
- [139] K. Valenzuela, S. Raghavan, P. A. Deymier, J. Hoying, *J. Nanosci. Nanotech.* **2008**, 8, 3416.
- [140] J.-Y. ZHANG, I. W. BOYD, *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, 16, 996.
- [141] K. W. Oh, D. J. Kim, S. H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84, 1369.
- [142] Z. Rao, E. K. Chong, N. L. Anderson, M. G. Stevens, R. Driver, K.V. Paulose, *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, 17, 303.
- [143] J. Dumesic, J. A. Koutsky, T. W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.* **1974**, 121, 1405.
- [144] B. E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 5181.
- [145] U. Schröder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2619.
- [146] Y. Zuo, D. Xing, J. M. Regan, B. E. Logan, *Appl. Environ. Microb.* **2008**, 74, 3130.
- [147] D. Xing, Y. Zuo, S. Cheng, J. M. Regan, B. E. Logan, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 4146.
- [148] Y. Wang, B. Li, L. Zeng, D. Cui, X. Xiang, W. Li, *Biosens. Bioelectron.* **2013**, 41, 582.
- [149] H. Richter, K. McCarthy, K. P. Nevin, J. P. Johnson, V. M. Rotello, D. R. Lovley, *Langmuir* **2008**, 24, 4376.
- [150] Y.-C. Yong, X.-C. Dong, M. B. Chan-Park, H. Song, P. Chen, *ACS Nano* **2012**, 6, 2394.
- [151] T. H. Pham, N. Boon, P. Aelterman, P. Clauwaert, L. de Schamphelaire, L. Vanhaecke, K. de Maeyer, M. Hofte, W. Verstraete, K. Rabaey, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, 77, 1119.
- [152] D. R. Lovley, J. D. Coates, E. L. Blunt-Harris, E. J. P. Phillips, J. C. Woodward, *Nature* **1996**, 382, 445.
- [153] H. Wang, Z. J. Ren, *Biotechnol. Adv.* **2013**, 31, 1796.
- [154] S. E. Oh, J. R. Kim, J.-H. Joo, B. E. Logan, *Water Sci. Technol.* **2009**, 60, 1311.
- [155] M. Ghasemi, W. R. W. Daud, S. H. Hassan, S.-E. Oh, M. Ismail, M. Rahimnejad, J. M. Jahim, *J. Alloy. Compd.* **2013**, 580, 245.

- [156] A. Baudler, I. Schmidt, M. Langner, A. Greiner, U. Schröder, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2048.
- [157] R. A. Antunes, M. C. de Oliveira, G. Ett, V. Ett, *J. Power Sources* **2011**, 196, 2945.
- [158] J. Ahmed, S.-H. Kim, *B. Kor. Chem. Soc.* **2011**, 32, 3726.
- [159] A. Baudler, M. Langner, C. Rohr, A. Greiner, U. Schröder, *ChemSusChem* **2016**, 10, 253.
- [160] S. Cheng, B. A. Dempsey, B. E. Logan, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 8149.
- [161] F. Aulenta, A. Canosa, M. Majone, S. Panero, P. Reale, S. Rossetti, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 6185.
- [162] K.-J. Chae, M.-J. Choi, K.-Y. Kim, F. F. Ajayi, I.-S. Chang, I. S. Kim, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 9525.
- [163] J. DITZIG, H. LIU, B. LOGAN, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2007**, 32, 2296.
- [164] X. Chen, X. Xia, P. Liang, X. Cao, H. Sun, X. Huang, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 2465.
- [165] R. D. Cusick, B. E. Logan, *Bioresource Technol.* **2012**, 107, 110.
- [166] S. Freguia, K. Rabaey, Z. Yuan, J. Keller, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 7937.
- [167] H. V. M. Hamelers, A. Ter Heijne, Sleutels, Tom H J A, A. W. Jeremiasse, Strik, David P B T B, C. J. N. Buisman, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, 85, 1673.
- [168] G. Grass, C. Rensing, M. Solioz, *Appl. Environ. Microb.* **2011**, 77, 1541.
- [169] A. Agarwal, T. L. Weis, M. J. Schurr, N. G. Faith, C. J. Czuprynski, J. F. McAnulty, C. J. Murphy, N. L. Abbott, *Biomater.* **2010**, 31, 680.
- [170] F. Kargi, S. Eker, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, 82, 658.
- [171] H. K. Ly, F. Harnisch, S.-F. Hong, U. Schröder, P. Hildebrandt, D. Millo, *ChemSusChem* **2013**, 6, 487.
- [172] D. Millo, F. Harnisch, S. A. Patil, H. K. Ly, U. Schröder, P. Hildebrandt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2625.
- [173] Y. Wen, C. Jian, F. Xin-hui, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2003**, 13, 1075.
- [174] S. J. Woltornist, J.-M. Y. Carrillo, T. O. Xu, A. V. Dobrynin, D. H. Adamson, *Macromolecules* **2015**, 48, 687.

- [175] M. A. Worsley, P. J. Pauzauskie, T. Y. Olson, J. Biener, J. H. Satcher, T. F. Baumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14067.
- [176] A. Baltopoulos, N. Athanasopoulos, I. Fotiou, A. Vavouliotis, V. Kostopoulos, *eXPRESS Polym. Lett.* **2013**, *7*, 40.
- [177] M. A. Worsley, S. O. Kucheyev, J. H. Satcher, A. V. Hamza, T. F. Baumann, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 073115.
- [178] K. Chen, L. Chen, Y. Chen, H. Bai, L. Li, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20968.
- [179] Y. Fu, R. A. Weiss, P. P. Gan, M. D. Bessette, *Polym Eng Sci* **1998**, *38*, 857.
- [180] H. Bai, C. Li, F. Chen, G. Shi, *Polymer* **2007**, *48*, 5259.
- [181] Z. Xu, Y. Zhang, P. Li, C. Gao, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7103.
- [182] X. Liu, H. Li, Q. Zeng, Y. Zhang, H. Kang, H. Duan, Y. Guo, H. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11641.
- [183] X. Xie, C. Criddle, Y. Cui, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3418.

4 Does it have to be carbon? Metal anodes in microbial fuel cells and related bioelectrochemical systems



Cite this: *Energy Environ. Sci.*,
2015, 8, 2048

Does it have to be carbon? Metal anodes in microbial fuel cells and related bioelectrochemical systems†

André Baudler,^{‡a} Igor Schmidt,^{‡a} Markus Langner,^b Andreas Greiner^{*b} and Uwe Schröder^{*a}

Copper and silver are antimicrobial metals, on whose surface bacteria do not grow. As our paper demonstrates, this commonly reported antimicrobial property does not apply to electrochemically active, electrode respiring bacteria. These bacteria readily colonize the surface of these metals, forming a highly active biofilm. Average anodic current densities of 1.1 mA cm⁻² (silver) and 1.5 mA cm⁻² (copper) are achieved – data that are comparable to that of the benchmark material, graphite (1.0 mA cm⁻²). Beside the above metals, nickel, cobalt, titanium and stainless steel (SUS 304) were systematically studied towards their suitability as anode materials for microbial fuel cells and related bioelectrochemical systems. The bioelectrochemical data are put in relation to physical data of the materials (specific conductivity, standard potential) and to basic economic considerations. It is concluded that especially copper represents a highly promising anode material, suitable for application in high-performance bioelectrochemical systems.

Received 16th March 2015,
Accepted 27th May 2015

DOI: 10.1039/c5ee00866b

www.rsc.org/ees

Broader context

Microbial fuel cells and related bioelectrochemical systems (BESs) have developed impressively over the past decade. In order to take this technology from (fundamental) research to application, the costs and the performance of these systems need to be further optimized. Carbon is generally considered as the anode material of choice, since it is biocompatible, chemically and microbially stable and it can be produced at comparatively low costs from biological and chemical polymer precursors *via* carbonization. But is it really suitable for large scale application, where its low conductivity represents a severe drawback? Here we demonstrate that copper is a promising alternative anode material. Its high conductivity allows minimising the amount of electrode material and thus the material costs, and contrary to its usual antimicrobial behaviour, high-performing electrochemically active biofilms grow readily on this metal.

1 Introduction

Carbon in its different electroconductive modifications – particularly graphite – may be seen as the most versatile electrode material for electrochemical systems. In bioelectrochemical systems (BES)¹ such as microbial fuel cells it is considered as the material of choice, since it is biocompatible, chemically and microbially stable and it can be produced at comparatively low costs from biological and chemical polymer precursors *via* carbonization.² The use of three-dimensional

polymer templates allows the preparation of highly efficient 3D graphite electrodes for high-performance bioelectrochemical systems.^{3–5} Further, many bioelectrochemical processes like the oxidation and reduction of outer membrane cytochromes at carbon is electrochemically reversible, *i.e.*, it proceeds at high rates.⁶

Yet, despite these positive properties, carbon possesses a major disadvantage: its electric conductivity lies two to three orders of magnitude below that of most metals. For example, whereas copper has a specific conductivity of 58×10^6 S m⁻¹,⁷ the conductivity of polycrystalline graphite lies only in the region of 3×10^4 – 1×10^5 S m⁻¹ (see Table 2). Conversely, the specific electrical resistivity of graphite exceeds that of metals by up to three orders of magnitude. In an electrochemical system like a (microbial) fuel cell, any increasing electrode resistivity leads to a decreasing cell voltage and thus to decreasing power. This power loss may be low for small, lab based systems, but in an up-scaled system the effect may result in the complete collapse of the electrochemical performance.

^a Institute of Environmental and Sustainable Chemistry, Technische Universität Braunschweig, Hagenring 30, 38106 Braunschweig, Germany.

E-mail: uwe.schroeder@tu-braunschweig.de; Fax: +49 5313918424;
Tel: +49 5313918425

^b Chair of Macromolecular Chemistry II, Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany. E-mail: greiner@uni-bayreuth.de

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c5ee00866b

‡ Both authors contributed equally.



It thus seems consequent to consider metals as electrode materials for microbial BES. For abiotic BES cathodes this has already been realized, e.g., in the form of nickel cathodes in microbial electrolysis cells.^{8,9} For BES anodes, however, examples are scarce. Despite the variety of metals in the periodic table of elements only a very limited number may appear suitable as anode material. The metal (or alloy) should be electrochemically inert in the operational potential window of the bioelectrochemical system, which means that it should be either electrochemically noble or can become electrochemically passivated. Gold and platinum belong to the first group of metals. These noble metals are frequently used as electrodes in fundamental BES research,^{10–13} since their defined metal surface allows a high degree of electrochemical reversibility. Their high price, however, would not allow them to be used in large technical systems. At the other end of the scale, inexpensive base metals (or their alloys) can potentially be used as anode material, provided that a compact oxide layer (passivation layer) protects the metal from further oxidation. An example is stainless steel, which has been proposed as anode material for microbial fuel cells.¹⁴ A disadvantage of such electrodes is the additional resistance caused by the passivating oxide layer, which causes an often strong irreversibility of the electron transfer.¹⁵

Between both extremes ($E_{\text{Au}/\text{Au}^+}^0 = 1.69 \text{ V}$ and $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0.41 \text{ V}$), there are metals that a microbiologist would most likely not consider as an electrode material for a bioelectrochemical system: silver and copper. These metals are known to be natural antimicrobial materials on which “no live microorganisms were generally recovered ... after prolonged incubation”.¹⁶ The antimicrobial effect is often referred to as oligodynamic effect.¹⁷ It is based on the antimicrobial action of traces of metal ions liberated from the metal surface upon oxidation. Yet, with standard potentials of $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.35 \text{ V}$ and $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = 0.8 \text{ V}$ they are comparatively noble and they are extremely good electric conductors. Thus, the conductivity of copper is around 900 times better than that of polycrystalline graphite, which would allow to decrease the internal resistance of microbial BES significantly and to reduce the amount of required electrode material considerably.

A number of studies indicate that electrochemically active bacteria, especially of *Geobacteraceae*, are tolerant against the oligodynamic effect of heavy metal ions. Thus, it has been shown that *Geobacter* dominated biofilms are not affected by the presence of heavy metal ions.¹⁸ Moreover, these electroactive bacteria are able to colonize the copper^{19,20} and silver^{21,22} surfaces.

This study is dedicated to a thorough investigation of copper, gold, silver, stainless steel, nickel, cobalt, and titanium as anode materials for microbial bioelectrochemical systems. Systematic biotic and abiotic tests were performed to characterize the electrochemical and bioelectrochemical behaviour of these metals. The biofilm growth was characterized using confocal laser scanning microscopy (CLSM). The bioelectrochemical data were combined with a rudimentary economic analysis to assess the suitability of the individual metals as anode material in microbial bioelectrochemical systems.

2 Methods

2.1 Electrochemical setup and conditions

The chemicals used in this study were purchased from Sigma Aldrich or Roth and were of analytical grade. The electrochemical and bioelectrochemical measurements were carried out in half cell setups under potentiostatic control (VMP3 or MPG 2, BioLogic, France and PGSTAT302, Metrohm Autolab B. V., The Netherlands). Round-bottom flasks (250 mL) were used as electrochemical cells, containing a working electrode (Section 2.2), a counter electrode (graphite rod, CP Graphite GmbH, Germany) and a Ag/AgCl (sat. KCl, 0.197 V vs. SHE) reference electrode (Sensortechnik Meinsberg GmbH, Germany). All potentials in this article refer to this reference electrode. For an easier handling we did not use electrochemical cells, in which the counter electrode is separated from the working electrode *via* an ion exchange membrane. Yet, we regularly performed comparative measurements between divided cells and one-chamber cells, to exclude the impact of an electrochemical recycling of redox equivalents at the counter electrode.

2.2 Working electrode preparation

The majority of bioelectrochemical experiments in this study were performed using wires or sheets of pure metals or stainless steel (SUS304), purchased from Chempur, Germany in a purity $\geq 99.9\%$. Additionally, metal plated graphite (MPG) electrodes were used to verify bioelectrochemical data achieved with the monolithic metal electrodes and for biofilm characterization *via* confocal laser scanning microscopy. The preparation of the MPG electrodes is described in the ESI.†

There were no significant differences in the electrochemical behaviour of the pure metal electrodes and the MPG electrodes. The same applies to the cultivation and the performance of the electrochemically active biofilms on these different electrode types. Averaged current density data comprise the data of both, solid electrodes and MPG electrodes.

All electrodes had a geometric surface area of 1.5 cm^2 . Electrical connections were isolated with heat shrinking tubes. Prior to the electrochemical measurements the electrodes were rinsed with isopropyl ethanol to remove organic residue and were sonicated in deionised water for 30 minutes (Emmi 12HC, EMAG AG, Germany).

2.3 Biofilm cultivation

All bioelectrochemical experiments were performed under strictly anaerobic conditions, at a temperature of 35°C . The electrochemically active biofilms were cultivated in a standard growth medium using acetate (10 mM) as the carbon source. The growth medium contained NH_4Cl (0.31 g L^{-1}), KCl (0.13 g L^{-1}), $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2.69 g L^{-1}), Na_2HPO_4 (4.33 g L^{-1}), trace metal (12.5 mL L^{-1}) and vitamin (12.5 mL L^{-1}) solutions.²³ The cultivation media were purged with nitrogen for at least 20 minutes to ensure anaerobic conditions before use.

The study is based on the use of secondary biofilms, *i.e.*, biofilms cultivated from preselected, primary electrochemically active biofilms. In the first step, primary wastewater (Wastewater treatment plant Steinhof, Braunschweig, Germany) was used as



inoculum for the cultivation of primary biofilms. These biofilms, which were cultivated on graphite rods (CP Graphite GmbH, Germany), were scratched off with a sterile spatula into a falcon tube filled with 5 mL buffer solution and were dispersed with a vortex mixer (Vortex Genie 2, Scientific Industries, USA) for 2 minutes. Afterwards these suspensions were used as inoculum to cultivate secondary biofilms on the studied metal electrodes. A detailed description of the procedure is provided in ref. 24 and 25.

For biofilm cultivation, a constant potential was applied depending on the anticipated oxidation stability of the anode materials: carbon, gold, silver were polarised at 0.2 V, whereas the biofilms on copper, steel, nickel and titanium were cultivated at a potential of -0.2 V. As illustrated exemplarily in Fig. S2 (ESI[†]), this variation of the applied electrode potential did not have any significant impact on the biofilm cultivation and electrocatalytic biofilm performance.

The biofilm growth was monitored by measuring the bioelectrocatalytic current density of the acetate oxidation (eqn (1)). The experiments were carried out in batch mode for at least 20 days of operation, replenishing the entire substrate solution after complete substrate consumption (indicated by low current). Addition of inoculum was limited to the first cycle of operation.

All bioelectrochemical measurements were carried out in triplicates. The determination of the biofilm thickness was carried out in duplicates using two different methods (Section 2.4).

2.4 Optical biofilm characterization

In order to determine the thickness of the electrochemically active biofilms, a straightforward CLSM (Confocal laser scanning microscopy) reflection method was used. This method, which is a standard method in materials science^{26,27} and has also been applied in biofilm research,²⁸ relies on the measurement of the laser reflectance at interfaces, at which changes of the refractive index occur. Since the electrochemically active biofilms are very dense (in terms of structure and optical density), the reflection of the upper cell layer can be easily determined in relation to the electrode surface. Using this method, no staining is involved; the measurement is straightforward and the biofilms can in principle be used for further bioelectrochemical experiments.

For the measurement, established biofilm anodes were taken out of the reactor and the biofilm was scratched off from half of the electrode in one movement using a scalpel to gain a clean cut edge that allows determining the biofilm thickness. The prepared electrode was transferred into a small container, which was carefully filled up with deionised water until the electrode was well covered. After that, a z-stack of the electrode surface over the total height of the biofilm was performed (see Fig. 1 for illustration). For this measurement, a Leica "TCS SPE" microscope (Leica Microsystems, Germany) with a 25 \times water immersion objective lens was used. The wavelength of the laser was 532 nm (laser output 1.301 mW, Gain 614 V). The thickness of the biofilms was examined using "Leica Map 7.0" software (Digital Surf, France).

2.5 Chemical trace analysis

The amount of metal ions released from the anodes into the electrolyte/buffer solutions during the bioelectrochemical

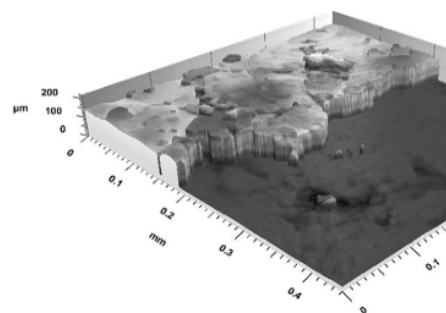


Fig. 1 Confocal laser scanning microscopy image (reflection) of an anodic electrochemically active biofilm cultivated on a graphite rod. The biofilms were cultivated for three batch cycles, at a temperature of 30 °C, in a 10 mM acetate, 0.2 V (vs. Ag/AgCl).

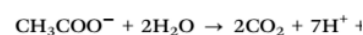
measurements was determined using ICP-OES (MPX, Varian, Germany). In all tested cases the concentration of the respected metal ions was below the detection limit of the ICP-OES. The corrosion level was negligible.

3 Results and discussion

3.1 Bioelectrochemical measurements

The most common and most intensively studied biofilm electrode is that of the anodic, acetate culture biofilm cultivated on carbon (graphite and 30). Although generally cultivated from mixed inoculi (wastewater, soil, sludge, etc.^{31,32}), very often the bacterial culture is applied in order to optimize the electrocatalytic performance of the biofilm electrode.

Fig. 2 (main figure) depicts a typical example of an electrochemically active biofilm on a graphite rod under semi-batch conditions and at a fixed electrode potential. The current flow resulting from the bioelectrocatalytic acetate oxidation (eqn (1)) was monitored.



Such biofilm electrodes deliver a typical maximum current density in the range of 0.5–1.5 mA cm⁻². Our preliminary studies showed a strong dominance of *Geobacteraceae* as the predominant bacteria in these biofilms.^{35,36} The voltammetric behavior of *Geobacter* dominated biofilms corresponds to that illustrated in Fig. 2. The shape of the voltammograms and the depicted redox potentials are characteristic^{35,37} and differ from that of, e.g., *Shewanella* based biofilms. For this reason we can assume that the electrochemically active biofilms in this study are highly *Geobacter* dominated.

Is it now possible to apply the above results to other electrode materials? Fig. 3 illustrates a respective biofilm growth and electrocatalytic performance at a copper electrode. It shows that the



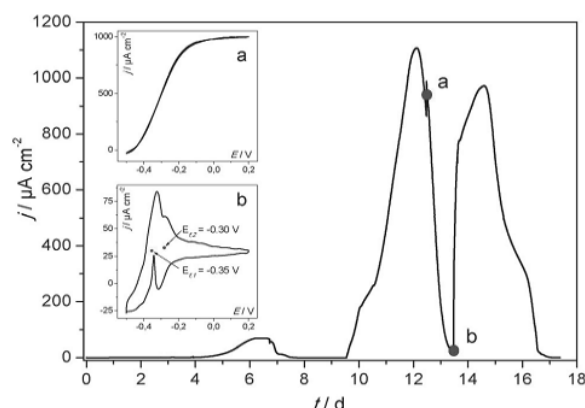


Fig. 2 Main figure: exemplary cultivation and resulting bioelectrocatalytic current generation of a primary, acetate based electrochemically active biofilm at polycrystalline graphite in a semi-batch experiment. The biofilm was cultivated in a half-cell setup under potentiostatic control. The electrode potential was 0.2 V (vs. Ag/AgCl). Inset figure (a) cyclic voltammogram recorded under turnover conditions (depicted by the red dot indexed "a" in the main figure). Inset figure (b) cyclic voltammogram recorded under non-turnover conditions (depicted by the red dot indexed "b" in the main figure). An analogous experiment at a secondary biofilm is depicted in Fig. S3 (ESI†).

active bacteria colonize its surface readily, forming a highly active biofilm.

The voltammetry of the biofilm-copper electrode (Fig. 3 and Fig. S4, ESI†) is virtually identical with that of the carbon electrode (Fig. 2), illustrating that there are no specific (electrochemical) interactions between the bacteria and the respective electrode material, and apparently no remarkable differences in the biofilm composition. Voltammetric measurements in the sterile growth medium (depicted for copper in comparison to graphite in Fig. S5, ESI†) show that there is no redox

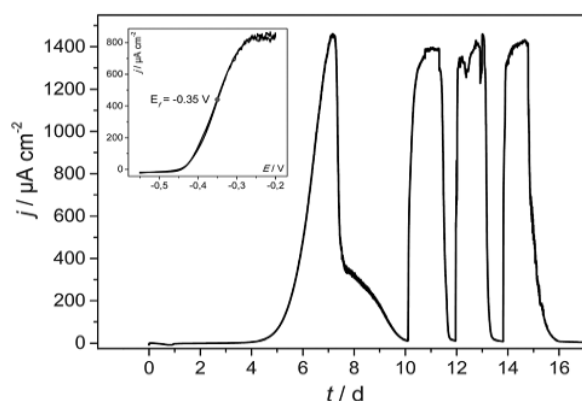


Fig. 3 Main figure: cultivation and the resulting bioelectrocatalytic current generation of a secondary, acetate based electrochemically active biofilm at copper (copper sheet) in a model semi-batch experiment. The biofilm was cultivated in a half-cell setup under potentiostatic control. The electrode potential was -0.2 V (vs. Ag/AgCl). Inset: cyclic voltammogram recorded under turnover conditions.

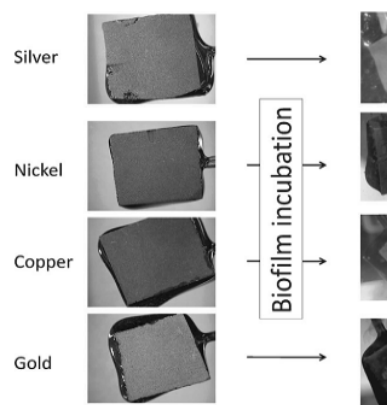


Fig. 4 Digital photographs of the bare anode materials (left) and the corresponding biofilm electrodes (right).

signal/catalytic interaction of the pure metal with the components of the growth medium.

As illustrated by means of the optical image: formation of electrochemically active microbial place also on other metal surfaces, such as gold, silver, nickel, and copper. In all cases, a uniform and optically dense, red biofilm is formed, supporting the above discussion of *Geobacter* species in these biofilms.

In order to systematically compare colonization performance on metal electrodes in comparison to order to derive the principal suitability of the respective anode material in bioelectrochemical systems metals/alloys were studied in detail: gold, silver, cobalt, titanium and stainless steel (SUS 304). The Fig. 4 summarizes the mean maximum peak current (j_{max}) of secondary biofilms grown on these metals.

As Fig. 5 illustrates, the three noblest metals gold, silver (1119 $\mu\text{A cm}^{-2}$) and copper (1515 $\mu\text{A cm}^{-2}$) delivered performance similar or even slightly higher than that of stainless steel (984 $\mu\text{A cm}^{-2}$). Whereas for gold the result was biocompatibility of silver and copper is surprising, their frequent application as antimicrobial metal.

The oxides of the studied non-noble metals conducting properties^{40–43} and their thickness range from a few nanometers to tens of nanometers.^{44,45} It may be assumed that – depending on thickness and conductivity – passivating oxide layers play a major role as a barrier for electron transfer process between the microorganism and the electrode. As expected, the performance of the non-noble metals (cobalt, nickel and stainless steel) lies below that of copper, silver and gold. Here, the highest performance was observed for stainless steel (674 $\mu\text{A cm}^{-2}$), followed by nickel (674 $\mu\text{A cm}^{-2}$). Compared to the other electrode materials, the performance at cobalt and titanium were negligible. In the case of some biofilm formation was microscopically observed, the electron transfer from biofilm to the electrode seems to be strongly hindered.

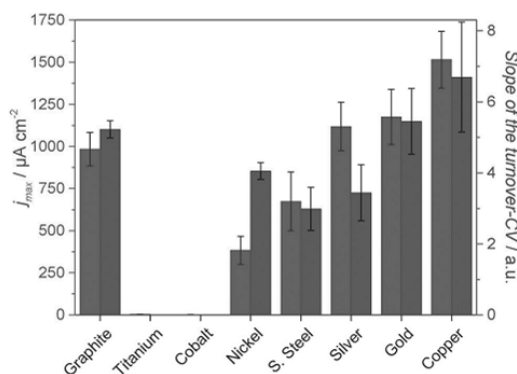


Fig. 5 Electrochemical performance of electrochemically active secondary biofilms cultivated on different metals and on polycrystalline graphite. Red columns: average maximum current densities achieved during semi-batch cultivation (see Fig. 1 and 2); blue columns: mean values of the slopes of the turnover cyclic voltammograms of the respective biofilm electrodes. The error bars indicate the standard deviations. Substrate: 10 mM acetate, temperature 35 °C.

For a further evaluation of the electrocatalytic behaviour of the individual biofilm electrodes, the slopes of normalized turnover CVs (see inset figures in Fig. 2 and 3 for example voltammograms) were determined as a measure for the electrochemical reversibility of the electron transfer at the biofilm-electrode interface. A steep slope would stand for a Nernstian behaviour. This means that the electron transfer across the metal-biofilm interface is very fast (*i.e.*, electrochemically reversible), and the redox state of the involved redox proteins follows the Nernst equation. Slower interfacial electron transfer kinetics (*e.g.*, caused by an oxide layer on top of a metal surface) means that an additional overpotential needs to be applied in order to overcome the slower kinetics and to reach the desired redox states. This leads to decreasing slopes in the catalytic curves.^{14,46} For most of the metal samples, the slopes of the voltammograms corresponded to the current density achieved with these electrodes. An exception is nickel, which showed a rather high reversibility but comparatively low current density. The reason for this deviation may lie in specific interactions between the microbes and the electrode. For a deeper analysis of the role of these passivating layers, a kinetic, electrochemical impedance spectroscopy study is planned.

3.2 CLSM biofilm analysis

The thickness of the electrochemically active biofilms, as determined for the different electrode materials *via* CLSM analysis, was $117 \pm 13 \mu m$ for graphite, $127 \pm 11 \mu m$ for gold, $154 \pm 10 \mu m$ for silver, $249 \pm 21 \mu m$ for copper and $77 \pm 9 \mu m$ for nickel. Fig. 6 correlates these thickness data with the bioelectrocatalytic current densities achieved at the electrode materials.

Fig. 6 clearly shows that a higher current density corresponds to thicker biofilms. This finding – the correlation of current density and biofilm thickness or cell biomass is in agreement with literature *e.g.* ref. 47 and 48. It indicates the

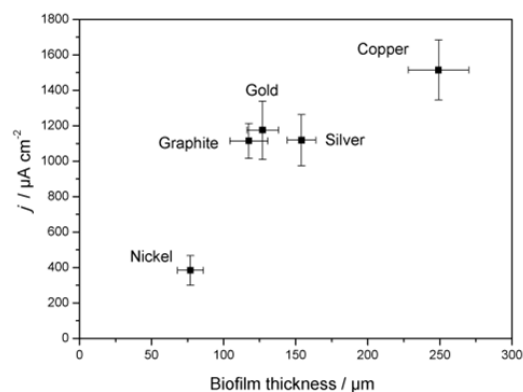


Fig. 6 Correlation of the electrocatalytic current density of electrochemically active secondary biofilms cultivated on different electrode materials and of the biofilm thickness as determined *via* CLSM analysis.

dominance of the bulk biofilm properties over the electrode-biofilm interface.

3.3 Electrochemical stability window

Except for gold, the redox potentials of all studied metals (see Table 1) lies below that of oxygen (at pH 7). Thus, for a potential application as anode materials in bioelectrochemical systems, the limits of the electrochemical stability of the respective metals have to be taken into account.

As illustrated in Fig. 7, two major processes can be observed when metal electrodes are polarized towards positive potentials. Stainless steel and nickel are typical examples for passivated metals. Their oxidation layer protects the metal from becoming further oxidized. The dominant oxidation process at these metals is the oxygen evolution reaction. The reaction takes place at potentials above 1.2 V (*vs.* Ag/AgCl). The stability of the metals against oxidative dissolution requires the absence of certain ions, such as chloride, which are known to cause corrosion at stainless steel.

In the absence of ions that cause the precipitation of an insoluble, passivating salt layer (*e.g.*, phosphate, carbonate), copper and silver undergo an oxidative dissolution. This reaction takes

Table 1 Overview of the electrical resistivity and the standard oxidation potentials of the studied anode materials

Electrode material	Specific electric resistivity [$10^{-8} \Omega m$]	Standard oxidation potential <i>vs.</i> Ag/AgCl [V]
Gold	2.3 ^a	1.69 (Au/Au ⁺)
Silver	1.6 ^a	0.80 (Ag/Ag ⁺)
Copper	1.7 ^a	0.34 (Cu/Cu ²⁺)
Nickel	7.1 ^a	−0.26 (Ni/Ni ²⁺)
Cobalt	5.6 ^a	−0.28 (Co/Co ²⁺)
S. Steel (SUS 304)	71 ^b	−0.41 (Fe/Fe ²⁺)
Titanium	39 ^a	−1.37 (Ti/Ti ³⁺)
Graphite, polycrystalline	1590 ^c	—

^a Data from ref. 7. ^b Data from goodfellow. ^c Averaged value from different brands: "Properties and Characteristics of Graphite", Entegris Inc. 2013.

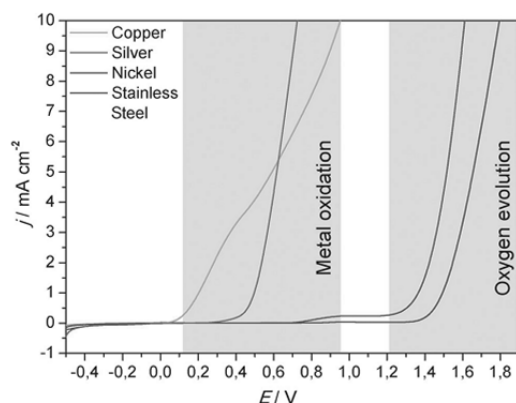


Fig. 7 Oxidative linear sweep voltammograms of selected metals (blank metal sheets), recorded in 0.1 M potassium nitrate solution. Scan rate 1 mV s^{-1} . Additional linear sweep voltammograms of copper and stainless steel, recorded in filtrated, primary wastewater, are illustrated in Fig. S6 (ESI†).

place at comparatively low potentials (Fig. 7). But would this impede the use of these metals as anode materials in bioelectrochemical systems? Fig. 8 puts the oxidative potential window of copper (measured in a nitrate solution) in relation to the bioelectrocatalytic acetate oxidation and to the oxygen reduction reaction at a platinum cathode.

As Fig. 8 illustrates, the onset potential of the bioelectrocatalytic acetate oxidation is -0.4 V . The copper oxidation commences at an onset potential of $+0.1 \text{ V}$, which provides an operative potential window of 0.5 V . In a microbial fuel cell, the oxidation power is delivered by an oxygen electrode. As shown in the figure, the oxygen reduction reaction at a platinum electrode has an onset potential of 0.1 V , which adjoins to the copper oxidation. Since the pH values of BES cathodes becomes generally alkaline during operation,⁴⁹ the ORR potential shifts to more

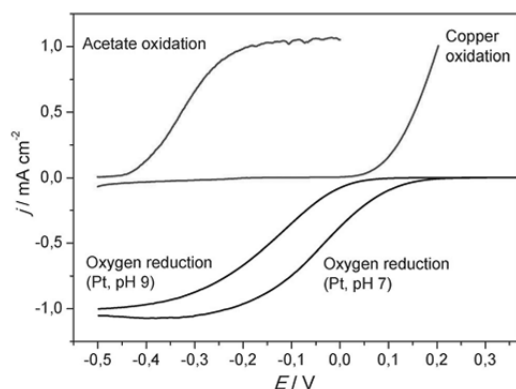


Fig. 8 Linear sweep voltammogram of the copper oxidation (in a 0.1 M potassium nitrate solution) in relation to the bioelectrocatalytic acetate oxidation and the oxygen reduction at a platinum electrode at two different pH values. Scan rate 1 mV s^{-1} .

negative values (onset potential of 0 V at pH 9; Fig. 8), which lies clearly within the stability window of copper. Taking further into account the internal resistance of the electrochemical cells, MFC anodes are rarely polarized to potentials above 0 V (vs. Ag/AgCl). This means that copper (or silver) can be safely used well below their oxidation potential.

Zhu & Logan showed that copper corrosion prevents the formation of electrochemically active biofilms on copper anodes.⁵⁰ Such an effect can occur especially during the BES start-up period, when biofilm formation still has to take place and the anode potential – due to the missing reduction power of a fully established microbial biofilm – may shift into the corrosion potential. Here, the copper ions are toxic for the planktonic cells in the bacterial inoculum, preventing biofilm formation. For this reason, care should be taken during the start-up of the bioelectrochemical system.

But what would happen when a copper-biofilm electrode would be polarized towards a potential at which copper is oxidized and copper ions are released from the metal into the biofilm? In a previous study, it was shown that electrochemically active biofilms are very robust in the presence of antibiotic compounds in the solution.¹⁸ The oxidation of copper may lead to the liberation of high concentrations of heavy metal ions at the metal-biofilm interface and thus damage the adjacent cell layers.⁵¹ Yet, despite the polarization of biofilm-copper electrode to a potential of 0.5 V (vs. Ag/AgCl), no remarkable impact on the bioelectrocatalytic activity of the biofilm was observed (data not shown). Different reasons for this resistance can be discussed. First of all, the presence of phosphate ions in the cultivation medium may lead to the formation of a passivating, insoluble layer of copper(II) phosphate, preventing the liberation of higher, cell-damaging copper ion concentrations. Similarly, biofilm inherent components, such as carbohydrates, proteins and nucleic acids^{52,53} may bind metal ions,⁵⁴ thus also preventing damaging effects⁵⁵ and producing passivating layers. A more detailed investigation is necessary to clarify these effects.

3.4 Economic and technologic considerations

An evaluation of the suitability of an electrode material must necessarily integrate economic considerations. Here, the major point of interest is the price of a respective electrode. For simplicity reasons, our analysis relies solely on the material price, based on world market prices. For a more detailed analysis, processing costs would have to be included.

Table 2 Overview about commodity prices of selected metals and of graphite

Electrode material	Price per ton (US \$)
Copper	5528 ^a
S. Steel (SUS 304)	2645 ^b
Nickel	14 898 ^a
Graphite (natural, large flakes)	1450 ^c

^a London metal exchange, 1 Feb. 2015, www.lme.com. ^b Global composite stainless steel price, Grade 304, MEPS international, Feb. 2015, www.meps.co.uk. ^c Averaged price, Northern graphite, Feb. 2015, www.northerngraphite.com.



Table 3 Estimation of exemplary material costs for the production of a 1 m² flat plate electrode with the electric conductivity of a 10 mm thick polycrystalline graphite electrode

Electrode material	Specific conductivity ^a (S m ⁻¹)	Material density (g cm ⁻³)	Electrode thickness ^b (mm)	Electrode weight ^c	Electrode costs ^d (US \$)
Copper	58×10^6	8.9	0.011	97 g	0.53
S. Steel (SUS 304)	1.4×10^6	8.0	0.447	3.6 kg	9.47
Graphite, polycrystalline	6.3×10^4	1.8	10	18 kg	26.1

^a The specific conductivity was calculated from as the reciprocal of the specific resistivity, Table 2. ^b The required electrode thickness was calculated from the specific conductivity of the metal (copper/stainless steel) in relation to that of graphite. ^c The electrode weight was calculated from the volume of the electrode (1 m² × thickness) multiplied with the gravimetric density. ^d The electrode costs were calculated on the basis of the used weight and the commodity costs per ton (Table 2).

Table 2 summarizes the world market prices for selected electrode materials at the point of manuscript preparation. Gold and silver are not listed since it does not require a detailed analysis of the market to know that these noble metals can be excluded as electrode material for practical bioelectrochemical systems. For fundamental research, however, these metals will still be of great interest.

Nickel showed a reasonable performance in the bioelectrochemical experiments, yet, as Table 2 shows, its high price (in combination with the relatively high ohmic resistivity – see Table 1) would not favour its use in bioelectrochemical systems. Following Table 2, graphite has the lowest price per ton electrode material followed by stainless steel and copper.

Would this order favour graphite and rule out copper as electrode material? Therefore, also the amount of material needed to achieve a certain performance has to be considered. Table 3 illustrates the example of a simplified cost estimation for an electrode with the size of 1 m². A polycrystalline graphite electrode with a thickness of 10 mm and a specific conductivity of 6.3×10^4 S m⁻¹ was used as the reference system. Using the gravimetric density of polycrystalline graphite the electrode weight and the deriving, mass based costs were calculated (in the case of polycrystalline graphite, the costs were estimated based on the price for natural graphite flakes).

Based on the specific conductivity of copper and stainless steel, the necessary thickness of the respective metal electrodes to achieve the same conductivity as the graphite electrode, the deriving electrode weight and costs were calculated. In this calculation, mechanical issues like a minimum mechanical strength of the electrode were not considered.

Table 3 clearly shows that the electrode with the significantly lowest material costs (0.53 \$) is the copper electrode, followed by stainless steel (10.53 \$). The graphite electrode is the most expensive electrode (26 \$). The key issue for the electrode costs is the factor 920 lower specific resistivity of copper in comparison to graphite, allowing to minimize the electrode thickness and thus the amount of electrode material.

Certainly, a copper electrode with a thickness of 11 μm (this is a typical thickness range of copper foils commercially used in lithium ion batteries) would require mechanical stabilization. This could be achieved by, e.g., by cell stacking. It has to be stated that even a 1 cm thick graphite electrode is far from being mechanically stable and needs to be stabilized as well.

4 Conclusion

In this study we have analysed the suitability of gold, silver, copper, nickel, cobalt, titanium and stainless steel as anode materials for microbial fuel cells and related bioelectrochemical systems and compared it to the current benchmark material – polycrystalline graphite. All materials except cobalt and titanium allowed the cultivation of well-performing electrochemically active biofilms. The highest performance was achieved at copper electrodes. We demonstrated that the oxidative dissolution potential of copper lies outside the potential range of a BES anode. Under the conditions of this study, no toxic effects of copper against the electrochemically active bacteria were observed. Whether the missing antimicrobial effect of copper and silver can be ascribed to a tolerance of the electrochemically active bacteria against these metals or simply to the comparatively negative redox potentials in the anaerobic environment, can so far not be answered.

An exemplary price estimation showed that, due to the high conductivity of copper, electrodes can be fabricated at a minimum electrode thickness and thus at material costs that are considerably lower than those of graphite and also stainless steel.

As the essential finding of this study, copper can clearly be proposed as a high performance electrode material for microbial bioelectrochemical systems.

Acknowledgements

The authors gratefully thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for support (DFG grant SCHR 753/10-1). Special thanks to Alexander Fröhlich (research group of Prof. Dr. Krull, Institute for Biochemical Engineering, TU Braunschweig) for performing the biofilm staining experiments.

References

- 1 U. Schroeder, F. Harnisch and L. T. Angenent, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 513–519.
- 2 M. Zhou, M. Chi, J. Luo, H. He and T. Jin, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 4427–4435.
- 3 S. Chen, G. He, A. A. Carmona-Martinez, S. Agarwal, A. Greiner, H. Hou and U. Schröder, *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**, 1026–1029.

- 4 S. Chen, G. He, Q. Liu, F. Harnisch, Y. Zhou, Y. Chen, M. Hanif, S. Wang, X. Peng, H. Hou and U. Schröder, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 9769.
- 5 K. Guo, A. PrévotEAU, S. A. Patil and K. Rabaey, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2015, **33**, 149–156.
- 6 H. Richter, K. P. Nevin, H. Jia, D. A. Lowy, D. R. Lovley and L. M. Tender, *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**, 506–516.
- 7 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. D. R. Lide, CRC Press, Boca Raton, FL, Internet V., 2005.
- 8 P. A. Selembo, M. D. Merrill and B. E. Logan, *J. Power Sources*, 2009, **190**, 271–278.
- 9 The Penn State Research Foundation, USA., 2010, 40pp., Cont.-in-part of U.S. Ser. No. 177,962.
- 10 A. Kuzume, U. Zhumaev, J. Li, Y. Fu, M. Füg, A. Esteve-Núñez and T. Wandlowski, *Electrochim. Acta*, 2013, **112**, 933–942.
- 11 R. M. Snider, S. M. Strycharz-Glaven, S. D. Tsoi, J. S. Erickson and L. M. Tender, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, **109**, 15467–15472.
- 12 D. Pocaznoi, B. Erable, M.-L. Delia and A. Bergel, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 5287.
- 13 H. Yi, K. P. Nevin, B.-C. Kim, A. E. Franks, A. Klimes, L. M. Tender and D. R. Lovley, *Biosens. Bioelectron.*, 2009, **24**, 3498–3503.
- 14 D. Pocaznoi, A. Calmet, L. Etcheverry, B. Erable and A. Bergel, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 9645–9652.
- 15 C. Dumas, A. Mollica, D. Féron, R. Basseguy, L. Etcheverry and A. Bergel, *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 8887–8894.
- 16 G. Grass, C. Rensing and M. Solioz, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2011, **77**, 1541–1547.
- 17 U. Krause, *Pharm. Verfahrenstech. Heute*, 1983, **1**, 103–107.
- 18 S. Patil, F. Harnisch and U. Schröder, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 2834–2837.
- 19 E. Gamal, A. R. Mohamed, M. Bahgat and A. Dahshan, *El-Minia Sci. Bull. Vol. Physic. Sect.*, 2013, **24**, 1–12.
- 20 F. Kargi and S. Eker, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2007, **82**, 658–662.
- 21 D. Millo, F. Harnisch, S. A. Patil, H. K. Ly, U. Schröder and P. Hildebrandt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 2625–2627.
- 22 H. K. Ly, F. Harnisch, S. F. Hong, U. Schröder, P. Hildebrandt and D. Millo, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 487–492.
- 23 W. E. Balch, G. E. Fox, L. J. Magrum, C. R. Woese and R. S. Wolfe, *Microbiol. Rev.*, 1979, **43**, 260–296.
- 24 Y. Liu, F. Harnisch, K. Fricke, R. Sietmann and U. Schröder, *Biosens. Bioelectron.*, 2008, **24**, 1012–1017.
- 25 A. Baudler, S. Riedl and U. Schröder, *Front. Energy Res.*, 2014, **2**, 1–6.
- 26 T. R. Corle and G. S. Kino, *Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems*, Academic Press, San Diego, 1996.
- 27 B. V. R. Tata and B. Raj, *Bull. Mater. Sci.*, 1998, **21**, 263–278.
- 28 S. R. Wood, J. Kirkham, P. D. Marsh, R. C. Shore, B. Mattress and C. Robinson, *J. Dent. Res.*, 2000, **79**, 21–27.
- 29 J. Wei, P. Liang and X. Huang, *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**, 9335–9344.
- 30 F. Harnisch, C. Koch, S. A. Patil, T. Hübschmann, S. Müller and U. Schröder, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 1265–1267.
- 31 B. Cercado, N. Byrne, M. Bertrand, D. Pocaznoi, M. Rimboud, W. Achouak and A. Bergel, *Bioresour. Technol.*, 2013, **134**, 276–284.
- 32 S. F. Ketep, A. Bergel, M. Bertrand, W. Achouak and E. Fourest, *Biochem. Eng. J.*, 2013, **73**, 12–16.
- 33 K. Rabaey, G. Lissens, S. D. Siciliano and W. Verstraete, *Biotechnol. Lett.*, 2003, **25**, 1531–1535.
- 34 L. Huang and B. E. Logan, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2008, **80**, 655–664.
- 35 F. Harnisch, C. Koch, S. A. Patil, T. Hübschmann, S. Müller and U. Schröder, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 1265.
- 36 C. Koch, F. Harnisch, U. Schröder and S. Müller, *Front. Microbiol.*, 2014, **5**, 273.
- 37 K. Fricke, F. Harnisch and U. Schröder, *Energy Environ. Sci.*, 2008, **1**, 144.
- 38 S. M. Strycharz-Glaven and L. M. Tender, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1106–1118.
- 39 A. A. Carmona-Martinez, F. Harnisch, L. A. Fitzgerald, J. C. Biffinger, B. R. Ringeisen and U. Schröder, *Bioelectrochemistry*, 2011, **81**, 74–80.
- 40 K. Hübner and G. Leonhardt, *Phys. Status Solidi*, 1975, **68**, K175–K179.
- 41 T. L. Barr, *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 1801–1810.
- 42 M. Thieme, D. Scharnweber, L. Drechsler, C. Heiser, B. Adolphi and A. Weiss, *J. Nucl. Mater.*, 1992, **189**, 303–317.
- 43 D. J. Blackwood and L. M. Peter, *Electrochim. Acta*, 1989, **34**, 1505–1511.
- 44 Y. Sul, C. B. Johansson, S. Petronis, A. Krozer, Y. Jeong, A. Wennerberg and T. Albrektsson, *Biomaterials*, 2002, **23**, 491–501.
- 45 C.-C. Shih, C.-M. Shih, Y.-Y. Su, L. H. J. Su, M.-S. Chang and S.-J. Lin, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, 427–441.
- 46 S. F. Ketep, A. Bergel, A. Calmet and B. Erable, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 1633.
- 47 S. Ishii, K. Watanabe, S. Yabuki, B. E. Logan and Y. Sekiguchi, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2008, **74**, 7348–7355.
- 48 G. He, Y. Gu, S. He, U. Schröder, S. Chen and H. Hou, *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**, 10763–10766.
- 49 F. Zhao, F. Harnisch, U. Schröder, F. Scholz, P. Bogdanoff and I. Herrmann, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**, 5191–5199.
- 50 X. Zhu and B. E. Logan, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2014, **89**, 471–474.
- 51 S. Chen, P. Wang and D. Zhang, *Corros. Sci.*, 2014, **87**, 407–415.
- 52 H.-C. Flemming and J. Wingender, *Nat. Rev. Microbiol.*, 2010, **8**, 623–633.
- 53 J. Wingender, T. R. Neu and H. C. Flemming, *Microbial extracellular polymeric substances*, Springer, 1999.
- 54 G.-P. Sheng, J. Xu, H.-W. Luo, W.-W. Li, W.-H. Li, H.-Q. Yu, Z. Xie, S.-Q. Wei and F.-C. Hu, *Water Res.*, 2013, **47**, 607–614.
- 55 G. Bitton and V. Freiihofer, *Microb. Ecol.*, 1978, **25**, 119–125.

5 Large Multipurpose Exceptionally Conductive Polymer Sponges Obtained by Efficient Wet-Chemical Metallization

ADVANCED
FUNCTIONAL
MATERIALS

www.afm-journal.de

Materials
Views

www.MaterialsViews.com

FULL PAPER

Large Multipurpose Exceptionally Conductive Polymer Sponges Obtained by Efficient Wet-Chemical Metallization

Markus Langner, Seema Agarwal, André Baudler, Uwe Schröder,* and Andreas Greiner*

Exceptionally conductive (250 S cm^{-1}), very fast electrically heatable, thermally insulating, antimicrobial 3D polymeric sponges with very low density ($\approx 30 \text{ mg cm}^{-3}$), superhydrophobicity, and high porosity, their method of preparation, and manifold examples for applications are presented here. The electrical heatability is reversible, reaching 90°C with 4.4 W in about $19\text{--}20 \text{ s}$ and cooling immediately on switching off the voltage. The sponges show high contact angles $>150^\circ$ against water on the sponge surface as well as inside the sponge. Water droplets injected into the sponges are ejected. A facile wet-chemical method established for macroscopic melamine–formaldehyde sponges is the key for the thorough in-depth surface metallization of the sponges. The coating thickness and uniformity depend on the metallization formulation, conditions of metallization, and the type of metal used. A scanning electron microscope is used for morphology characterization. A reduced metallization rate in air is highly critical for the in-depth uniform coating of metals. The resulting metallized sponges could be highly interesting for heating as well as insulation devices in addition to oil/water separation membranes.

fibrous segments. Sponges are typically highly porous and easily permeable by gases. Metallization of such sponges could give novel polymer/metal composites with highly interesting properties for a variety of applications, e.g., electrodes in fuel cells, membranes, filtration, thermal insulation, heating, ultralight constructions, and catalysis. Well-established metallization techniques for polymer materials include physical or chemical vapor deposition and galvanization.^[4] These techniques are not suitable for achieving high conductivities by the metallization of macroscopic polymer sponges due to their complex 3D structure. The in-depth import of metals inside the pores of sponges and the formation of fully covered metal layers on the polymer fibrous segments are particular problems. A method of choice could be wet metallization, also assigned as electroless plating. There are some reports on wet metallization of porous polymer surfaces following different concepts. For example, gold coating of electrospun poly(methyl methacrylate) nonwovens was achieved by wet deposition of gold nanoparticles (NPs), which yielded conductivities up to 930 S cm^{-1} .^[5] Here, copper would be more appropriate for many applications. Major pathways for copper plating of polymers are based on the treatment with copper salts and formaldehyde.^[6] Wet chemical deposition of copper, for example, was achieved by treatment of an open-cell polyurethane sponge with CuSO_4 and formaldehyde under basic conditions using PdCl_2 as an activator.^[7] Plasmonic copper nanoparticle coatings were prepared on silanized glass slides following an elegant approach also using CuSO_4 and formaldehyde, but gold as seed.^[8] A number of efforts were undertaken using ultrasound for fast electroless plating.^[9] However, ultrasound-assisted electroless plating required careful adjustment of the ultrasound frequency in order to avoid the pitting of the metal surface due to microjetting, which could also be a major problem in the absence of ultrasound due to evolving hydrogen bubbles.^[10] The importance of the quality of the metal layer obtained by electroless plating on polymer substrates corresponds directly with their electrical properties. Broken and grainy metal layers or pitted surfaces will reduce their electrical conductivity significantly. However, nickel electrodes were produced with polyurethane foams under suitable plating conditions.^[11] The polyurethane foams served as sacrificial templates. As a result, highly conductive nickel sponges with high porosities of up to 98% and pore sizes of several

1. Introduction

Complex polymer structures, such as porous cellular solids, offer unique properties for a variety of applications.^[1] Open cellular solids, also assigned as sponges, are of particular interest due to their excellent dimensional stability and open structure. Sponges are omnipresent in nature, predominantly in the marine environment,^[2] and as polymeric materials in a variety of technical applications.^[3] In contrast to polymer foams, sponges are 3D architectures that are made of interconnected

surfaces following different concepts. For example, gold coating of electrospun poly(methyl methacrylate) nonwovens was achieved by wet deposition of gold nanoparticles (NPs), which yielded conductivities up to 930 S cm^{-1} .^[5] Here, copper would be more appropriate for many applications. Major pathways for copper plating of polymers are based on the treatment with copper salts and formaldehyde.^[6] Wet chemical deposition of copper, for example, was achieved by treatment of an open-cell polyurethane sponge with CuSO_4 and formaldehyde under basic conditions using PdCl_2 as an activator.^[7] Plasmonic copper nanoparticle coatings were prepared on silanized glass slides following an elegant approach also using CuSO_4 and formaldehyde, but gold as seed.^[8] A number of efforts were undertaken using ultrasound for fast electroless plating.^[9] However, ultrasound-assisted electroless plating required careful adjustment of the ultrasound frequency in order to avoid the pitting of the metal surface due to microjetting, which could also be a major problem in the absence of ultrasound due to evolving hydrogen bubbles.^[10] The importance of the quality of the metal layer obtained by electroless plating on polymer substrates corresponds directly with their electrical properties. Broken and grainy metal layers or pitted surfaces will reduce their electrical conductivity significantly. However, nickel electrodes were produced with polyurethane foams under suitable plating conditions.^[11] The polyurethane foams served as sacrificial templates. As a result, highly conductive nickel sponges with high porosities of up to 98% and pore sizes of several

M. Langner, Prof. S. Agarwal, Prof. A. Greiner
Macromolecular Chemistry II
University of Bayreuth and Bayreuth Center for
Colloids and Interfaces
Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany
E-mail: greiner@uni-bayreuth.de

A. Baudler, Prof. U. Schröder
Institute of Environmental and Sustainable Chemistry
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig, Germany
E-mail: uwe.schroeder@tu-braunschweig.de

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

DOI: 10.1002/adfm.201502636



hundred micrometers were obtained which are used as cathode current collectors in metal hydride batteries.

Open cellular polymers with a spongy structure were prepared by a variety of different materials. Highly porous poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) sponges, for example, were obtained by foaming with supercritical CO₂.^[12] New ultraporous open cellular polymer sponges were recently reported, originating from dispersions of electrospun fibers.^[13,14] A very versatile and also technically realized approach to highly porous polymer sponges was realized by microwave-assisted melamine-formaldehyde (MF) resin synthesis.^[15] The MF sponges with apparent densities as low as 5.53 mg cm⁻³ were obtained depending on the use of emulsifiers. Electroless plating of MF sponges with AgNO₃ and PdCl₂ as activators yielded silver-coated sponges with good conductivity ($\sigma = 1.6 \times 10^3$ S m⁻¹) and good electronic shielding properties, but need surface modification of the sponge with chromium and tin salts.^[16] Nevertheless, the realization of dense metal layers on MF sponges and in-depth penetration of reactants for homogeneous overall metallization of MF sponges of macroscopic dimensions remains a challenge and requires a careful balance of the plating conditions and choice of activators. The gain would be sponges with excellent conductivities which are of interest for manifold applications, e.g., as electrodes in microbial fuel cells. The efficiency of metals as electrodes in microbial fuel has been recently shown by our groups.^[17]

We realized that a complete coverage of the MF sponge surface outside and inside of large polymer sponges by silver nanoparticles (AgNPs) as activators in combination with a slow metallization rate and high concentration of surfactant is crucial for obtaining a dense all-over metal layer. This concept also prevents the massive evolution of hydrogen bubbles during metallization. The hydrogen evolved can prevent in-depth diffusion of fresh plating solution and, hence, provide an inhomogeneous coating. Following this concept, large exceptionally conductive (250 S cm⁻¹), very fast electrically heatable, thermally

insulating MF sponges with low density (≈ 30 mg cm⁻³), super-hydrophobicity, and high porosity are presented by the metallization of the MF sponge with copper and silver. The effect of metallization formulation and plating conditions on metal coating thickness and uniformity was studied to provide a facile approach and interesting combination of properties in polymeric sponge by in-depth metallization.

2. Results and Discussion

2.1. Wet-Chemical Deposition of Copper and Silver on MF Sponges

Homogeneous wet metallization of MF sponges in order to achieve high conductivity was accomplished by successive treatment with poly(4-vinyl-pyridine) (P4VP), AgNP and, finally, by silver or copper plating solutions, following the scheme shown in Figure 1. First, MF sponge (MFS-1) was pretreated by a methanolic solution of P4VP to form a ligand containing surface on the sponge fibers. For surface activation and successful ligand layer formation, only a monolayer of P4VP is needed, but thicker layers do not harm the NP deposition. The treatment with P4VP requires only a low concentration of 6.6 mg mL⁻¹ P4VP in methanol. This layer formation is followed by treatment with a dispersion of AgNP (see Supporting Information Figure S1 for AgNP size). The NP loading also can be done in situ via reduction of silver salt on the surface of the sponge fibers, but the control of size and shape of the in situ deposited NPs is a challenge. Preproduction of NPs provide better control over morphology of NPs. In this way, NPs of different size and shape can be obtained. To achieve a homogeneous deposition of metal, small AgNP (≈ 8 nm) were applied to guarantee a dense NP loading on the P4VP-coated sponge MFS-2 surface and to achieve a localized, catalytic, and very reactive nucleation site for the electroless deposition of copper in the next step.

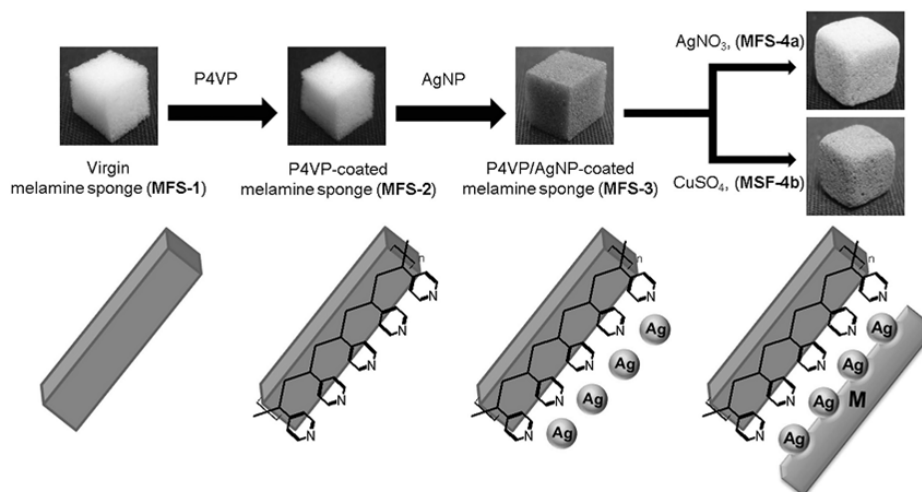


Figure 1. Schematic drawing of the metallization of MF sponges.

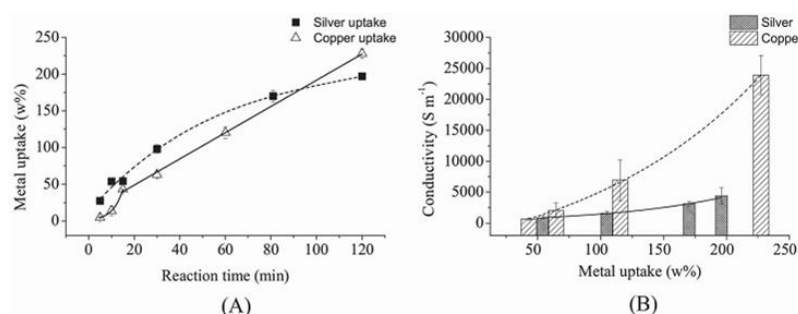


Figure 2. Weight gain of MFS-4a and MFS-4b due to A) metal uptake by MFS-3 versus reaction time for silver and copper and B) correlation of electrical conductivity with metal uptake.

During Ag deposition, NPs act as a seed for growth upon contact to the metallization solution. The idea behind this was that at a dense NP loading the necessary growth of particle to form a conductive metal layer is small. Without NP the Ag deposition occurs only randomly and a conductive layer is formed only with a higher amount of Ag than by using AgNP. At the copper deposition, the AgNPs catalyze the formaldehyde oxidation and according to this the copper deposition at the substrate. After covering of the AgNPs with copper, this acts as the catalyst and the autocatalytic copper deposition is started. The observed weight gain after P4VP treatment was 3.2 ± 0.6 wt% and for AgNP treatment 1.6 ± 1.1 wt%. This shows that only a small amount of P4VP and AgNP was needed for the activation. The deposition of AgNP on the sponges caused a color change from white to brown, which remained even after intensive rinsing with water. The metallized sponge (MFS-4) became orange in color after the deposition of copper and turned white-gray after the deposition of silver. The progress of silver and copper deposition on sponges was monitored gravimetrically and by the increase in conductivity (Figure 2A,B). The metal deposition on sponges was accompanied by a gradual change in the morphology of the metal layer from an open granular to a closed dense layer, as observed by SEM (Figure 3A–H).

Compact copper and silver layers were obtained with longer reaction times, as seen by cross-sectional cuts of the sponges (Figure 4A,B). In-depth homogeneous coating of copper on 3D sponge was an unsolved challenge due to the liberation of hydrogen gas. The wet metallization on thin 2D substrates and foams/sponges with large pores (0.2–0.4 mm) is trivial and very well documented in the literature. The plating rate for such substrates can be easily increased by higher temperatures or faster plating compositions. The same process cannot be easily transferred to the MF sponges with macroscopic dimensions and pores in the micrometer range. The liberated hydrogen gas during wet metallization of copper can plug the pores of the sponges and, thereby, prevents the penetration of the reaction mixture toward the core, leading to only incomplete coating. The small pores themselves only allow slow diffusion of reaction media through the sponge. This problem was overcome in the present work by the reduction of the reaction rate using a tartrate-based metallization solution and a moderate temperature (45 °C). Another important step was the use of an appropriate amount of poly-(ethylene glycol) (PEG) that acts as a surfactant and inhibitor to the copper deposition. This suppression of the copper deposition allowed the mass transport of reactants and products out of the copper pores and yields

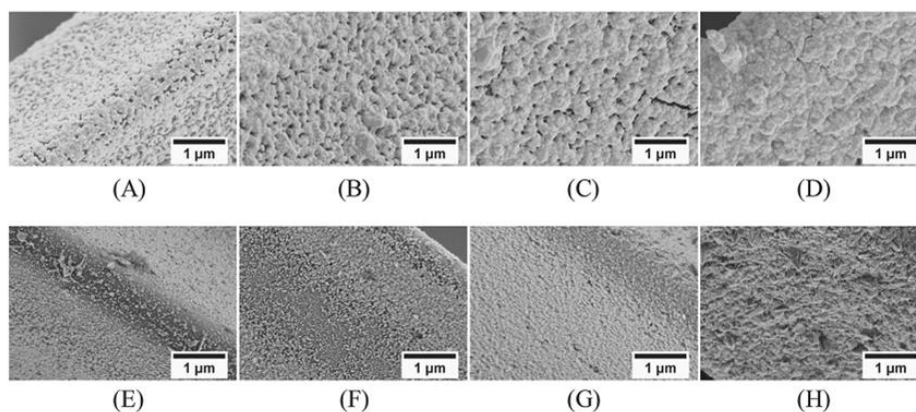


Figure 3. SEM images of MFS-4a surfaces after A) 5 min, B) 10 min, C) 15 min, and D) 30 min reaction time with a AgNO_3 solution and of MFS-4b surfaces after E) 5 min, F) 10 min, G) 15 min, and H) 30 min reaction time with a CuSO_4 solution.

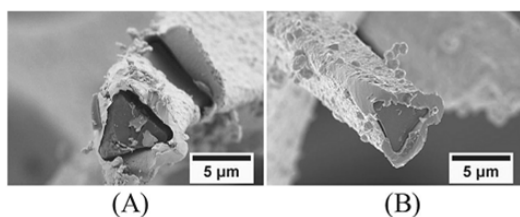


Figure 4. Cross-sectional SEM images of A) MFS-4a and B) MFS-4b after 120 min reaction time.

copper coatings free of pores.^[18] An optimized concentration of 44 mmol L^{-1} provided dense in-depth metallization. With a concentration of 4.4 mmol L^{-1} only 50 nm copper particles were formed on the fibrous surface. The wet metallization of copper in air was also crucial in order to prevent the formation of upright standing copper plates which were otherwise formed under an argon atmosphere (see Supporting Information Figure S2). The in-depth deposition of copper was checked by mapping the copper thickness by SEM measurement on a cross-sectioned sponge. A $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ metallized sponge (MFS-4b) with 229% copper uptake after 2 h reaction time was cut from the middle and checked by SEM (Figure 5). The results clearly show the overall presence of copper in the cross-section. The copper thickness varies randomly from 450 to 850 nm, which provided sufficient homogeneity for excellent conductivity. In general, there is no thickness or weight limitation of metal loading on the sponges. Longer reaction times should lead to a copper layer in the μm range. But after $\approx 200\%$ wt% uptake of copper, we observed a beginning dendrite formation. These dendrites are mechanically unstable and not well attached to the surface. To avoid copper loss during mechanical stress, the reaction was stopped after $\approx 200\%$ wt% loading. This dendrite formation can be avoided by the modification of the copper deposition solution, but this has to be developed in further research.

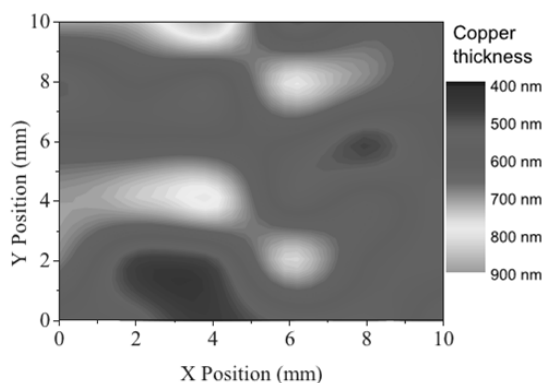


Figure 5. Proof of in-depth metallization of MFS-4b by SEM. Measurement of copper thickness from a cross-section of 1 cm^3 cubic MFS-4b from position 0;0;5 (X;Y;Z) to 10;10;5 (X;Y;Z) in 2 mm steps via SEM.

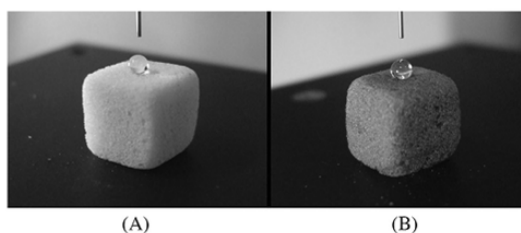


Figure 6. Photographs showing water droplets ($8 \mu\text{L}$) on A) silver-coated (MFS-4a) and B) copper-coated (MFS-4b) MF sponge.

2.2. Properties of Sponges MFS-4a and MFS-4b

The metallized sponges showed low densities of 31 mg cm^{-3} (MFS-4a) and 35 mg cm^{-3} (MFS-4b) and high porosities of 99%. The metallization had no impact on the pore size and porosity of the sponges (see Supporting Information Figure S3 for pore size distribution measurement). After metallization, for example, the sponge MFS-4b showed nearly the same pore size distribution ($75 \pm 5 \mu\text{m}$) as the untreated sponge, MFS-1 ($81 \pm 15 \mu\text{m}$).

In contrast to the uncoated MF sponge (MFS-1), the metallized sponges (MFS-4a and MFS-4b) showed high contact angles (MFS-4a $151^\circ \pm 3^\circ$; MFS-4b $152^\circ \pm 4^\circ$) against water (Figure 6), but no sliding of water droplets was observed even when the surfaces of the sponges were tilted to 180° . Superhydrophobic metal surfaces had been reported previously^[19] and were attributed to fractal metal surfaces, which could also apply to the present sponges. The observation that water droplets injected into the sponges were ejected from the sponges rather rapidly (see Video in the Supporting Information) was very interesting and had, to the best of our knowledge, never been reported. By contrast, MFS-4a and MFS-4b were wetted by oil, which makes the sponges also promising membranes for oil/water separation in

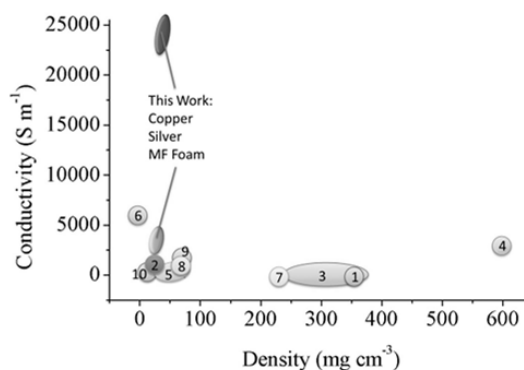


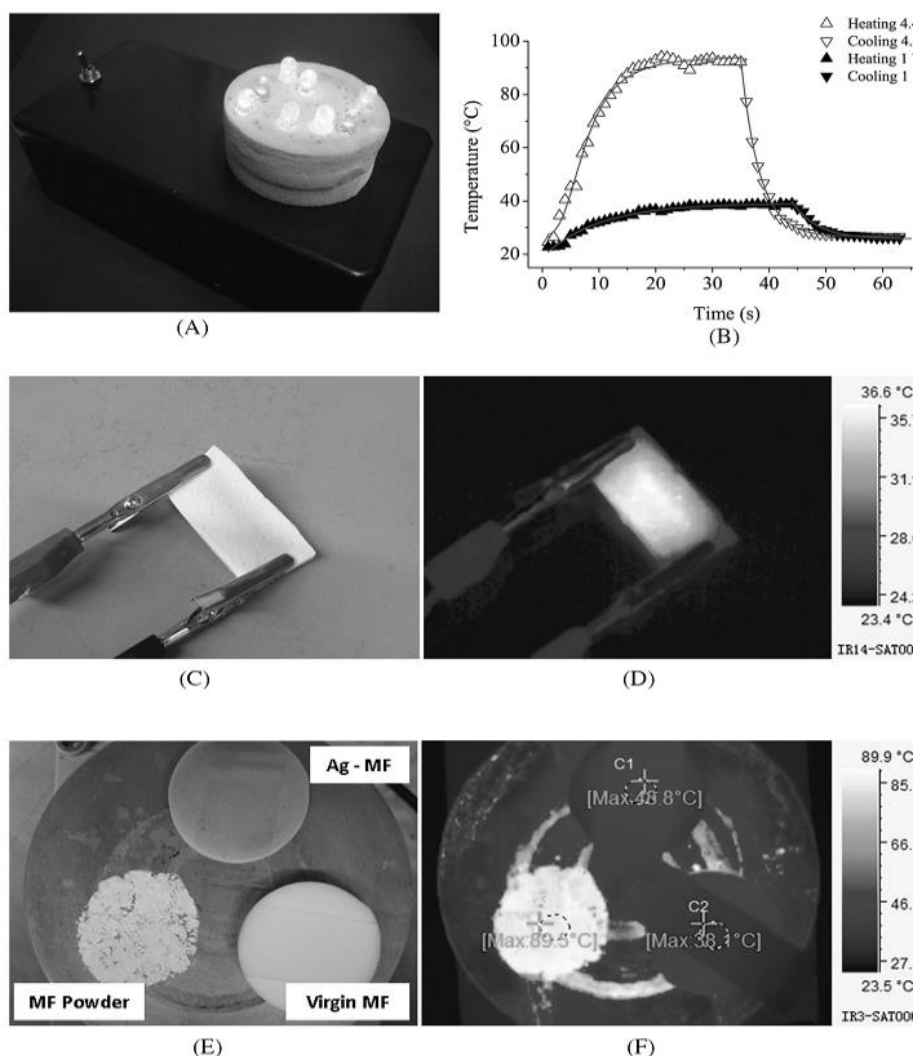
Figure 7. Ashby plot showing conductivities of sponges or foams made from different materials against their density. 1: graphene polymer composite,^[21] 2: graphene aerogel,^[23] 3: multiwall carbon nanotube (MWCNT) polyurethane composite,^[26] 4: porous carbon,^[27] 5: CNT and porous carbon,^[27] 6: 3D graphene,^[28] 7: polypyrrole polyurethane composite,^[29] 8: polypyrrole poly(vinyl alcohol) composite,^[30] 9: reduced graphene oxide,^[31] and 10: CNT aerogel.^[32]

the future. It is needless to say that copper- as well as silver-coated sponges are antimicrobial which will be discussed in detail in a separate contribution.

With the formation of a compact copper layer on the sponge fibers, the conductivity increased exponentially to a value of $\sigma = 2.4 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ at an uptake of $228 \pm 6 \text{ wt\%}$ of copper (Figure 2B). The final conductivity of MFS-4b is much higher than MFS-4a ($\sigma = 4.4 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$, $197 \pm 5 \text{ wt\%}$ of Ag). The difference in the conductivity of MFS-4a and MFS-4b is speculatively attributed to crystalline defects in the silver layer due to the metallization process, which were reported previously.^[20] However, the conductivity of MFS-4a is still several magnitudes higher compared to graphite-modified polymer sponges (7 S m^{-1}) or sponges made of carbon nanotubes (CNTs) (59 S m^{-1}),^[21,22] and is comparable to that of graphene aerogels

($1 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$)^[23] or graphene/poly(dimethyl) ($1 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$).^[24] The conductivity of MFS-4a is higher than CNT and graphene-based aerogels. A comparison of the conductivity of sponges obtained in the present work in comparison with values based on carbon, graphene, composites, foams/sponges, and aerogels is plotted in Figure 7. The copper-coated MFS-4a shows exceptionally high conductivity ($\sigma = 2.4 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$) at low density. Interestingly, the electrical conductivity of MFS-4a was also high enough to operate a light-emitting diode (LED) device in a sandwich setup.

Sponge MFS-4a with 200 wt% uptake of copper shows significant electrical heating and cooling



when the current was turned on-off (Figure 8B). Heat produced at the sponge by 4.4 and 1 W meant that it could be heated to 90 and 37 °C, respectively, in 19–20 s, as visualized by infrared camera (Figure 8C,D). Similar to other porous materials on aerogel basis,^[25] MFS-4a also displayed heat insulating properties similar to the uncoated sponges (MFS-1) (Figure 8E,F). By contrast, a ground sample of MFS-1 showed no heat insulation (Figure 8F). The oxygen content of a 134 wt% copper-loaded sponge was determined via energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX). The results show that nearly no oxygen is detectable. But for sponges with less copper content the amount of oxygen can be higher caused by higher surface roughness (see Supporting Information Figure S4 for EDX measurement). After metallization, the polymer template of the metallized sponges can be removed by heating them in air above 400 °C. We performed a TGA experiment where the sponges are heated to 500 °C and kept there for 30 min. The copper-coated sponge oxidized to copper oxide that was successfully reduced in an ethanol atmosphere at 400 °C. The Ag-coated sponge template is also removed with this procedure but the silver coating melted to droplets that are interconnected to the template structure. Both polymer-free metal sponges were very brittle and are damaged on touching with tweezers (see Supporting Information Figure S5 for SEM measurements).

3. Conclusion

Homogeneous deposition of AgNPs on MF sponges allowed the deposition of thick and persistent silver and copper layers. The critical factors for obtaining in-depth homogenous metallization of 3D sponges of macroscopic dimensions are the slow plating rate realized by low temperature and by the use of tartrate as a ligand, careful degassing, an optimum amount of PEG, and metallization in air. The metal-coated sponges showed exceptional electrical conductivities of up to $\sigma = 2.4 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ and tolerated currents of up to 10 A. Without current flow, the sponges were thermal insulators, which makes them of particular interest as thermal devices. The large contact angles of the metallized sponges against water were an unexpected feature, which is of interest for oil/water separation. Water droplets injected into the core of metal-coated MF sponges were rapidly ejected, which should prevent unwanted water uptake and, thereby, fouling. Antifouling is also supported by the inherent antimicrobial properties of silver and copper. The concept applied for metallization could be transferred to many other porous systems and to other metals for the generation of various highly functional materials with numerous applications.

4. Experimental Section

Materials: AgNO₃ (p.A., Acros), α -D (+) glucose (99+%, Acros), D/L tartaric acid anhydrous (>99%, Fluka), NaOH ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), NH₄OH (24 wt%, Sigma-Aldrich), ethanol (absolute, 99.9%, VWR), sodium citrate (98%, Acros), NaBH₄ ($\geq 96\%$, Fluka), CuSO₄·5H₂O (99+%, Acros), potassium sodium tartrate tetrahydrate (Acros), formaline (37 wt%, Fluka), pyridine (anhydrous, 99.8%, Aldrich), P4VP ($M_w = 160 \text{ k}$, Aldrich), MF sponge (MFS-1) (Flexolan e.K, Germany), and

water (Mili Q plus freshly prepared) was used as received. Methanol (tech.) was distilled before use.

Preparation of Silver Nanoparticle Suspension: AgNPs (8 nm) were prepared using a procedure in the literature with slight variations.^[33] In brief, an amount of 42 mg (0.247 mmol) AgNO₃ and 65 mg (0.252 mmol) sodium citrate were dissolved in 1000 mL water in a 1000 mL Schott flask and stirred for 1 min. Subsequently, 0.55 mg (0.015 mmol) NaBH₄ dissolved in 3 mL water was injected via pipette into the solution and stirring was continued for another 2 min. The resulting AgNP suspension was stored at 4 °C until use.

Surface Modification of MFS-1 with P4VP: The P4VP (100 mg) was dissolved under stirring in 15 mL methanol (6.6 mg mL⁻¹). An MFS-1 cube (10 mm × 10 mm × 10 mm) was immersed into the solution and stirred for 1 min. The sponge was placed on filter paper and the methanol was pressed out of the sponge until no further liquid was observed on fresh filter paper. After this, the P4VP-coated sponge was dried in vacuum at 80 °C and designated as MFS-2.

Loading of MFS-2 with AgNP: MFS-2 was immersed in 10 mL of a $0.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ AgNP dispersion. After this, the solution was degassed twice at 1 mbar until the solution began to boil. The sponge was left in AgNP dispersion for 24 h under shaking. The AgNP suspension was renewed every 24 h for four times until the sponge was fully covered with NPs. The resulting P4VP/AgNP-coated sponge is designated as MFS-3.

Wet-Chemical Deposition of Silver on MFS-3: The Ag deposition formulation was made according to the literature reported previously, with some variations.^[34] In brief, the Ag deposition suspension was prepared using three different solutions in different steps:

1. Solution 1 was prepared by dissolving 5 g AgNO₃ in 100 mL of water.
2. Solution 2 was prepared by dissolving 0.05 g NaOH and 8.2 mL of ammonia solution (25 wt%) in 100 mL of water.
3. Solution 3 was prepared by dissolving 0.4 g D/L tartaric acid, 2.75 g α -D (+) glucose, and 10 mL of ethanol in 100 mL of water.

In order to achieve metallization, 1 mL of Solution 1 was mixed with 1 mL of Solution 2 and combined with 2 mL of Solution 3 in a 10 mL glass flask with a magnetic stirring bar. MFS-3 was placed in the flask, shaken, and carefully degassed with heating to 50 °C. Sponge samples were taken at different time intervals and rinsed with water. The wet sponges were placed on filter papers for predrying, followed by drying at 80 °C in vacuum to yield silver-coated MFS-4a.

Wet-Chemical Deposition of Copper on MFS-3: The copper deposition solution was prepared as reported previously with modifications.^[35] In brief, an amount of 2.5 g (10 mmol) CuSO₄·5H₂O was dissolved in 100 mL water in a 250 mL volumetric flask, followed by dissolution of 6.25 g (22 mmol) potassium sodium tartrate tetrahydrate. Subsequently, 2.5 g (62 mmol) NaOH, 500 mg (11.35 mmol) PEG, 15 mg pyridine, and 7.5 mL formaline (37%) were dissolved in the solution. The flask was filled up to 250 mL and the solution was homogenized by shaking.

For the deposition of copper on MFS-3, 20 mL of the solution prepared above was poured into a 40 mL glass flask which had a magnetic stirring bar and a venting hole in the lid. MFS-3 was placed in the flask and the same procedure as for Ag deposition was applied at a water bath temperature of 45 °C. The copper-coated sponges are designated as MFS-4b.

SEM Measurements: A LEO 1530 SEM with Oxford 6901 EDX detector was used to obtain images of the surface of the silver and copper coatings prepared on the sponges and to measure EDX spectra. For SEM, the samples were covered with 2 nm of platinum via a sputter coater 208 HR from Cressington; for EDX, the samples were uncovered. The samples were glued onto sample holders with water-based conductive carbon glue prepared in our lab.

Analysis of Resistivity of MFS-4: In order to analyze resistivity, MFS-4 was pressed between two parallel copper plates (each 1 mm thick) that were connected to a Keithley 2420 High-Current Source Meter. Prior to measurement, the system resistivity of the wires and plates were collected and subtracted from the measured values of the system and

the sponges. Three samples were measured from all three sides for every data point and a mean value was calculated.

Current Source Heating and Isolation Measurement: A DF-3010 lab power source with a fixed current of 5.2 A (1 W) and 10.34 A (4.4 W) was used for heating up the metal-covered sponge. An MR 3001 K magnet stirrer with hotplate from Heidolph was used to measure the isolation behavior of metal-coated, uncoated (MFS-1), and ground sponges. The hotplate was set to 100 °C. The weight of the ground sponge was the same as that of the unground sponge. The temperature of the sponges from both tests was measured with a SAT HotFind infrared camera from ICDdata GmbH with an emission coefficient set to 1.0.

LED Lightning Device: A sandwich of two sponges (MFS-4a) was used to light up the LEDs. An array of 8 AA alkaline batteries that delivered 12 V was used to connect one sponge positive and one negative. The wires of the LEDs (12 V, Winger) were cut so that one was isolated and only reached the lower level sponge. The other wire was cut shorter and was insulated so that it could only be connected to the upper level sponge. The same procedure was applied to connect the batteries to the sponges.

Contact Angle Measurement: The advancing contact angles were measured at 20 °C using a drop shape analyzer DSA25S from Krüss. Drop size was controlled to 8 µL. The Young–Laplace fit was used with ADVANCE software 1.1.0.2 from Krüss for the calculations.

Pore Size Determination: The pore size distribution of MFS-1 and MFS-4b was measured with a pore size meter (PSM 165/H) from Topas with Topos as the test liquid.

TGA Measurement: The thermal degradation of the metallized sponges was performed with a Libra F1 Tg-209 TGA from Netsch at 10 K min⁻¹ from 20 to 500 °C with a 30 min plateau at 500 °C at an airflow of 20 mL min⁻¹.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors would like to thank DFG for financial support.

Received: June 28, 2015

Revised: August 17, 2015

Published online: September 15, 2015

- [1] S. P. Leys, A. Hill, *Adv. Mar. Biol.* **2012**, 62, 1.
- [2] M. A. Becerro, M. A. Uriz, M. Maldonado, X. Turon, *Advances in Marine Biology*, Elsevier, London, UK **2012**.
- [3] M. Paunovic, M. Schlesinger, D. D. Snyder, in *Modern Electroplating*, 5th ed. (Eds: M. Schlesinger, M. Paunovic), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA **2010**.

- [4] D. Eaves, *Handbook of Polymer Foams*, Smither Rapra Press, Acron, OH, USA **2004**.
- [5] S. Nakahara, Y. Okinaka, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1991**, 21, 93.
- [6] G. Han, B. Guo, L. Zhang, B. Yang, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1709.
- [7] Q.-H. Tian, X.-Y. Guo, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2010**, 153, s283.
- [8] M. D. Susman, Y. Feldman, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 2501.
- [9] A. J. Cobley, T. J. Mason, V. Saez, *Trans. Inst. Met. Finish.* **2011**, 89, 303.
- [10] Y. S. Park, M. H. Kim, S. C. Kwon, *Surf. Coat. Technol.* **2002**, 20, 245.
- [11] S. Inazawa, A. Hosoe, M. Majima, K. Nitta, *Sci. Technol. Rev.* **2010**, 71, 23.
- [12] L. Kyung-Nam, H.-J. Lee, J.-H. Kim, *Polym. Int.* **2000**, 49, 712.
- [13] Y. Si, J. Yu, X. Tang, J. Ge, B. Ding, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5802.
- [14] G. Duan, S. Jiang, V. Jérôme, J. H. Wendorff, A. Fathi, J. Uhm, V. Altstädt, M. Herling, J. Breu, R. Freitag, S. Agarwal, A. Greiner, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 2850.
- [15] D. Wang, X. Zhang, S. Luo, S. Li, *Adv. Mater. Phys. Chem.* **2012**, 2, 63.
- [16] Y. Xu, Y. Li, W. Xu, J. Bao, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2015**, 26, 1159.
- [17] A. Baudler, I. Schmidt, M. Langner, A. Greiner, U. Schröder, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2048.
- [18] X. Wang, Q. Shen, Z. Shu, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, 8, 4670.
- [19] K. Liu, L. Jiang, *Nanoscale* **2011**, 3, 825.
- [20] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu, *Science* **2004**, 304, 422.
- [21] S. J. Woltornist, J. M. Y. Carrillo, T. O. Xu, A. V. Dobrynin, D. H. Adamson, *Macromolecules* **2015**, 48, 687.
- [22] X. Gui, A. Cao, J. Wei, H. Li, Y. Jia, Z. Li, L. Fan, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, *ACS Nano* **2010**, 4, 2320.
- [23] M. A. Worsley, P. J. Pauzauskie, T. Y. Olson, J. Biener, J. H. Satcher, T. F. Baumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14067.
- [24] H. M. Kim, H. S. Kim, S. Y. Kim, J. R. Youn, *e-Polymers* **2015**, 15, 111.
- [25] Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, H. M. Cheng, *Nat. Mater.* **2011**, 10, 424.
- [26] A. Baltopoulos, N. Athanasopoulos, I. Fotiou, A. Vavoulitis, V. Kostopoulos, *eXPRESS Polym. Lett.* **2013**, 7, 40.
- [27] M. A. Worsley, S. O. Kucheyev, J. H. Satcher, A. V. Hamza, T. F. Baumann, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 73115.
- [28] K. Chen, L. Chen, Y. Chen, H. Bai, L. Li, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 20968.
- [29] Y. Fu, R. A. Weiss, P. P. Gan, M. D. Bessette, *Polym. Eng. Sci.* **1998**, 38, 857.
- [30] H. Bai, C. Li, F. Chen, G. Shi, *Polymer* **2007**, 48, 5259.
- [31] Z. Xu, Y. Zhang, P. Li, C. Gao, *ACS Nano* **2012**, 6, 7103.
- [32] X. Liu, H. Li, Q. Zeng, Y. Zhang, H. Kang, H. Duan, Y. Guo, H. Liu, *J. Mater. Chem.* **2015**, 3, 11641.
- [33] C. Liu, B. Li, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, 401, 229.
- [34] L. Lili, Y. Dan, W. Le, W. Wie, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 124, 1912.
- [35] F. Hanna, Z. A. Hamid, A. A. Aal, *Mater. Lett.* **2003**, 58, 104.

6 Metal-polymer hybrids as novel anode platform for microbial electrochemical technologies



DOI: 10.1002/cssc.201600814

CHEMSUSCHEM
Full Papers

Very Important Paper

Metal–Polymer Hybrid Architectures as Novel Anode Platform for Microbial Electrochemical Technologies

André Baudler,^[a] Markus Langner,^[b] Camilla Rohr,^[a] Andreas Greiner,^{*,[b]} and Uwe Schröder^{*,[a]}

In this publication, we propose metal–polymer hybrid materials as a novel platform for the development of 3D anode materials for bioelectrochemical systems, such as microbial fuel cells. Extremely low gravimetric density, high porosity, high electric conductivity, and distinct elastic properties are characteristics that are superior for bioelectrochemical applications. As a proof of concept, we investigated copper-melamine foams (Cu-MF) based on a commercially available, open cell melamine foam. With a low amount of copper (16.3 mg cm^{-3} for

Cu-MF₂₀₆) used for metallization, such electrode material can be manufactured at low price. The Cu-MF sponges are readily colonized by electrochemically active bacteria and are electrochemically stable over an experimental period of more than 75 days. The Cu-MF-biofilm electrodes exhibit volumetric current densities of up to 15.5 mA cm^{-3} . During long-term operation, overgrowth of the Cu-MF pore structures by the *Geobacter*-dominated biofilms occurs, from which demands for future electrode developments are derived.

Introduction

Over the past fifteen years, the development of tailored, 3D electrode materials made a major contribution to the remarkable increase in the anode performance of microbial bioelectrochemical systems (BES).^[1] Based on the increase of anode performance, BES cathodes are nowadays often the rate-limiting electrodes. Nevertheless, a further increase of anode performance is necessary to make microbial electrochemical systems economically feasible. For BES anodes, carbon has always been the material of choice, because it is not only biocompatible and chemically stable, but can also be produced at comparatively low costs from biological and chemical polymer precursors via carbonisation (pyrolysis). Thus, the pyrolysis of cellulose- and lignocellulose-containing plant materials, like the stem of the kenaf plant (*Hibiscus cannabinus*),^[2] coconut shells,^[3] or loofah (a tropical cucumber),^[4] yields promising carbonaceous electrode materials. In addition, technical cellulose (pulp) products like corrugated cardboard have been shown to provide an excellent basis for electrode materials.^[5]

Synthetic polymers, on the other hand, allow a high degree of control over the properties of a respective electrode material. Thus, the majority of carbon fibres used for the production of for example, carbon felts^[6] and carbon fibre brushes^[7] are

based on synthetic polymers like polyacrylonitrile. To be suitable for electrode production, the decomposition (pyrolysis) temperature of the underlying polymer must lie below its melting point.

Despite the positive properties of carbonaceous electrode materials, they also possess a number of disadvantages. Thus, the electrode fabrication is generally energy intensive; for full conversion of organic material to graphite, temperatures up to 2800°C are necessary.^[8] In many studies, the material is only carbonized (pyrolysed)—a process that requires temperatures between $700\text{--}1200^\circ\text{C}$,^[5,6,9,10] but leads to a less conductive and often brittle electrode structure. A second disadvantage is the low conductivity of carbon, as compared to metals; even fully graphitic materials possess a conductivity in the region of $3 \times 10^4\text{--}1 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$,^[11] whereas for example, copper has a specific conductivity of $58 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$.^[12] Conversely, the specific electrical resistivity of carbonaceous materials may exceed that of metals by more than three orders of magnitude, which puts severe constraints on the application of graphite as electron conductor in electrochemical systems. Especially porous electrodes can thus suffer an unacceptably high ohmic resistance. Metals could meet the demands of an electrode for BES, and we have recently shown that, although being known for its antimicrobial properties, copper could be a promising electrode material for BES.^[13] Yet, to be economically feasible, the amount of copper would have to be kept low.

An ideal 3D electrode material would combine the properties of polymers—their mechanical flexibility, low gravimetric density, and their virtually unlimited ways of forming 3D structures—with the electric conductivity of metals like copper. In this paper, we thus propose polymer–copper hybrid architectures as a novel anode platform for microbial bioelectrochemical systems. By means of copper-plated melamine foams as a proof of concept, we illustrate the potential of such hybrid

[a] A. Baudler, C. Rohr, U. Schröder
Institute of Environmental and Sustainable Chemistry
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Germany)
E-mail: uwe.schroeder@tu-bs.de

[b] M. Langner, A. Greiner
Chair of Macromolecular Chemistry II
Universität Bayreuth
Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth (Germany)
E-mail: greiner@uni-bayreuth.de

This publication is part of a Special Issue celebrating "10 Years of ChemSusChem". A link to the issue's Table of Contents will appear here once it is complete.

architectures for bioelectrochemical applications. The hybrid material requires a low amount of copper, and, owing to the wet-metallization procedure, the use of energy expensive high-temperature processes are avoided. We further use the sponge architecture to highlight the need to systematically address the dimensions of electrode structures in bioelectrochemical applications.

Experimental Section

Electrochemical setup and conditions

The chemicals used in this study were purchased from Sigma-Aldrich or Roth and were of analytical grade. All measurements were performed under strictly anaerobic conditions at a temperature of 35 °C. The electrochemical and bioelectrochemical measurements were carried out in half-cell setups under potentiostatic control (VMP3 or MPG 2, BioLogic, France and PGSTAT302, Metrohm Autolab B. V., The Netherlands). Round-bottom flasks (250 mL) were used as electrochemical cells, containing a working electrode (see section working electrode preparation), a counter electrode (graphite rod, CP Graphite GmbH, Germany), and a Ag/AgCl (sat. KCl, 0.197 V vs. SHE) reference electrode (Sensortechnik Meinsberg GmbH, Germany). All potentials in this article refer to this reference electrode. For an easier handling we did not use divided cells, in which the counter electrode is separated from the working electrode using a separator. Yet, to exclude an impact of the counter electrode reaction (recycling of redox equivalents), we regularly performed comparative measurements between divided cells and one-chamber cells.

Working electrode preparation

Basotect® melamine foam (BASF, Germany) was used as the polymer basis for the preparation of copper-melamine foams. Because of its open pore structure and its ability to get soaked with surrounding liquid, this foam can also be denominated as a sponge. In this submission, we use both terms equally. The melamine structure was metallized following a recently described wet-chemical metallization procedure.^[14] Thereby, the amount of copper the polymer structure (i.e., the metal uptake) is determined by the reaction time in the metallization solution. The metallized foam was cut into a cubic form with approximately 1 cm³ volume. Copper wires (99.9%, Chempur, Germany) with a diameter of 0.5 mm were cut to a length of 14 cm. A hook was formed at one of the ends and was stung through the foams. To ensure a good contact between the wires and the sponges, shrinking tubes were used for fixation (and isolation of the open wire ends). Before use in the electrochemical cells, the sponges were degassed three times in phosphate buffer solution (PBS, pH 7, see section Biofilm cultivation) for 30 s each, using a vacuum pump (KNF Laboport „N810.3FTP“, 8 mbar, Germany). The electrochemical properties (e.g., the stability window) of the resulting electrodes under different electrolyte conditions equal those of monolithic copper electrodes. For a detailed analysis, we refer to our previous paper.^[13]

Biofilm cultivation

The electrochemically active biofilms in this study were cultivated in a standard growth medium using 10 mM of sodium acetate as the carbon source.^[15] The growth medium contained Na₂HPO₄

(4.33 g L⁻¹), NaH₂PO₄·H₂O (2.69 g L⁻¹), NH₄Cl (0.31 g L⁻¹), KCl (0.13 g L⁻¹), trace metal (12.5 mL L⁻¹), and vitamin (12.5 mL L⁻¹) solutions.^[16] To achieve anaerobic conditions, the solution was purged with nitrogen for at least 20 min prior to use.

The systems were inoculated with pre-selected bacteria to achieve short lag time of electrode colonization and high current densities. For this purpose, in a first step, primary wastewater (wastewater treatment plant Steinhof, Braunschweig, Germany) was used as inoculum for the cultivation of primary biofilms. These biofilms, which were cultivated on graphite rods (CP Graphite GmbH, Germany), were scratched off with a sterile spatula into a falcon tube filled with 5 mL buffer solution and were dispersed with a vortex mixer (Vortex Genie 2, Scientific Industries, USA) for 2 min. Afterwards these suspensions were used as inoculum to cultivate secondary biofilms on the studied metallized foam electrodes. A detailed description of the procedure is provided in Liu et al.^[17] and Baudler et al.^[10]

For biofilm cultivation, a constant potential of -0.2 V was applied. Biofilm performance was monitored by measuring the bioelectrocatalytic current density of the acetate oxidation. The experiments were carried out in semi-batch mode for at least 13 cycles of operation. Semi-batch mode means that at the end of each cycle (indicated by low current due to complete substrate consumption) the entire substrate solution was exchanged but the biofilm electrode remained in the reactor. Addition of inoculum was limited to the first cycle of operation. All bioelectrochemical measurements were performed at a temperature of 35 °C and were carried out at least in triplicates.

Scanning electron microscopy imaging

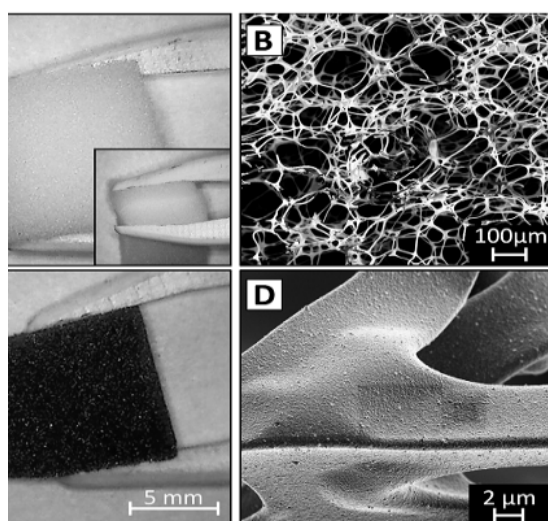
Biofilms grown on copper-plated melamine foam (Cu-MF) electrodes were carefully removed from the reactor and fixed with 5 wt % glutaric aldehyde in 0.05 mM PBS (pH 7) for 1 h. Afterwards, the samples were dipped in a series of different graded ethanol solutions (25, 50, 75, 95, and 100 vol %) for 15 min, each. Finally, the electrodes were dried at room temperature for 48 h. The fixation process was done according to the procedure of Chen et al.^[6] SEM was performed using the Supra 35 device (Carl Zeiss, Germany) with voltage ranges of 3.00–3.74 kV.

Biofilm community analysis

Three independent Cu-MF anodes were inoculated with bacterial suspension from a primary, acetate-grown biofilm and were operated for 5 semi-batch cycles. Afterwards the anodes were taken out of the reactors and the biomass was transferred into a falcon tube. The samples were spun for 10 min at 17900 g and -4 °C. The resulting pellets were stored at -20 °C until restriction fragment length polymorphism (T-RFLP) analysis was performed. DNA extraction, PCR amplification and T-RFLP analysis were performed as described by Koch et al.^[18] using the NucleoSpin Soil® kit (Macherey-Nagel) with lysis buffer 2. The partial sequence of the bacterial 16S ribosomal RNA gene was amplified and the PCR products digested with the restriction endonucleases RsaI and HaeIII (New England Biolabs) at 37 °C for 2 h.

Results and Discussion

Melamine foams (MF) were chosen as a model template for our study since they are mechanically flexible (see Figure 1A), have an open cell structure (Figure 1B), and are temperature



photographic images of the original MF foam (A, B) before and after copper plating. (E, F) SEM images of the metallized melamine foam at different magnification levels.

lia stable. We have recently demonstrated that MF can be metal coated by means of an efficient wet-metallization procedure to produce a lightweight, electrically conductive foam, for different fields of application such as electrodes, membranes, filtration, thermal insulating, ultralight constructions, and catalysis.^[14] The structure was preserved throughout the coating process. During metal plating, the colour of the MF foams changed from white to coppery (Figure 1C). SEM of the Cu-MF showed a smooth and consistent copper layer (Fig-

ure 1D). We systematically studied the properties of the hybrid MF electrodes for bioelectrochemical systems, like microbial fuel cells. Major points of interest were (i) the biocompatibility of the composite material, (ii) its basic bioelectrochemical properties, and (iii) the short- and long-term performance of the resulting electrodes. Two exemplary hybrid materials were tested (Cu-MF₁₃₃ and Cu-MF₂₀₆), which differed in the amount of deposited copper, controlled by the reaction time of the electrochemical metal plating (see Table 1 for the fundamental data).

Metal uptake ^[a] [wt%]	Metal layer thickness [nm]	Gravimetric density [mg cm ⁻³]	Specific conductivity [S m ⁻¹]
0	0	7.9	–
133	579	18.4	$9.7 \times 10^{3[b]}$
206	850	24.2	$20.4 \times 10^{3[b]}$

uptake refers to the mass of copper deposited into the polymer in relation to the original weight of the polymer. [b] Data derived from Ref. [14].

As can be derived from Table 1, the Cu-MF foams have a very low gravimetric density and a very low absolute copper content. Compared to compact copper (gravimetric density 8.92 g cm⁻³), the mass fraction of copper is only 0.1% (MF₂₀₆) and 0.11% (Cu-MF₁₃₃). Owing to the low copper content, the specific conductivity is lower than that of compact copper but it is considerably higher than that of comparable porous foams or sponges.^[14] The structure of the templated melamine foam is characterized by open pores with a pore size distribution between 20–130 μm, and an average pore size of 75 μm.^[14]

When used as an anode in an acetate substrate solution, the hybrid material becomes readily colonized by electroactive bacteria visible by means of the increasing catalytic current. The maximum current density is reached within three batch cycles of operation [phase (I), Figures 2A

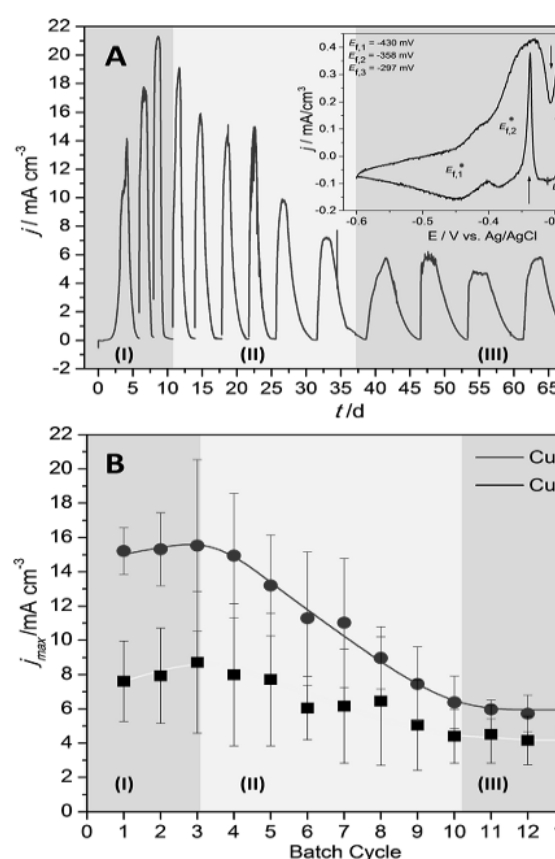


Figure 2. (A) Exemplary cultivation and resulting bioelectrocatalytic generation of a secondary, acetate-based electrochemically active Cu-MF₂₀₆ electrode in a semi-batch experiment. The biofilm was in a half-cell setup under potentiostatic control. The electrode potential was fixed at -0.2 V (vs. Ag/AgCl). Inset: Cyclic voltammogram recorded under open conditions. (B) Average maximum current densities (based on dependent series of measurements) achieved during semi-batch cultivation (see A).

film voltammetry (in Figure 2A, inset, depicted by an exemplary non-turnover voltammogram, recorded at the second cycle after inoculation), is characteristic of *Geobacter sulfurreducens*—the dominant species in acetate biofilms.^[19,20,21] This also includes the non-reversible notches (see arrows in the voltammogram) in the anodic scan (at −306 mV) and reduction scan (at −336 mV). The biological biofilm composition of three independent Cu-MF electrodes was investigated by restriction fragment length polymorphism (T-RFLP) using the restriction enzymes *HhaI* and *RsaI*. The results of T-RFLP analysis show an abundance of *Geobacter spec.* ($53 \pm 12\%$, *HaeIII* and $33 \pm 16\%$, *RsaI*), in correlation with the conclusions from the voltammetry.

Similarly illustrated for the redox process $E_{ox,3}/E_{red,3}$ in the voltammogram in Figure 2, the very low peak-to-peak separation between 32 and 36 mV for the three main redox processes underlines a high electrochemical reversibility of the electron transfer. This finding is in agreement with our previous results for copper-biofilm electrodes.^[13]

Current densities that are reached in phase (I) are $8.7 \pm 0.3 \text{ mA cm}^{-2}$ for Cu-MF₁₃₃ and $15.5 \pm 5.0 \text{ mA cm}^{-2}$ for Cu-MF₂₀₆. Volumetric current densities belong to the highest current densities reported thus far for microbial BES.^[22] The higher current density of Cu-MF₂₀₆ as compared to Cu-MF₁₃₃ may be attributed to the increased conductivity of the electrode material. When relating the current to the projected surface (i.e., the six sides) of the cubic electrodes, the maximum current density of Cu-MF₂₀₆ is $2.3 \pm 0.6 \text{ mA cm}^{-2}$. This is significantly above the typical current density of electrodes, which proves the bacterial growth into the structure.

During their maximum current density, all electrodes show a reproducible decline in their electrochemical performance (see phase 2, Figures 2A and B). This decline lasted a few cycles of batch operation (corresponding to a time of a few days) and ended in a stable, stationary current level.

A possible explanation for the current decline and the subsequent performance loss can be derived from Figure 3. The depicted photograph (Figure 3A) already provides the impression of biofilm covering of the electrode surface. This impression is further substantiated by SEM, which shows the presence of a compact biofilm layer on top of the 3D electrode structure. Thus, although bacterial colonisation has occurred, the relatively large pore structure of the material (Figure 2A, phase (I) of the electrode colonisation, the formation of a dense biofilm at the surface during phase (II) reduces the substrate supply into the inner structures of the 3D material—solution stirring (forced convection), as it was applied in the experiments, does not anymore reach the inner of the electrode. At this point, diffusion (through the top biofilm) becomes rate limiting. Consequently, in phase (III) the electrode has lost its three-dimensionality and behaves as a flat, unstructured electrode. This finding is supported in our recent paper by Blanchet et al., who found a similar effect of the loss of 3D effects of biofilm electrodes upon biofilm

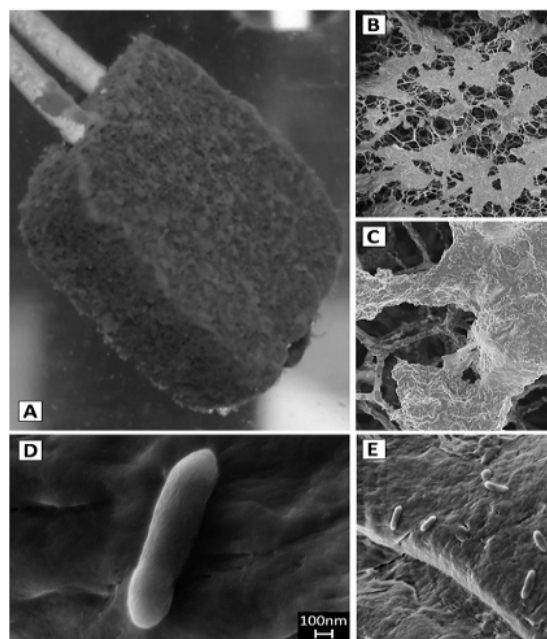


Figure 3. Images of Cu-MF biofilm electrodes after about five cycles of operation. (A) Photographic picture of a biofilm electrode in the substrate. (B–E) SEM images of the biofilm electrode surface at different magnifications. The fracturing of the biofilm in the SEM images in (B–E) can be attributed to the dehydration, and thus shrinking, of the biofilm during the course of the biofilm preparation for the vacuum application.

growth and pore clogging.^[23] The resulting (projected) current density of Cu-MF₁₃₃ and Cu-MF₂₀₆ in phase (I) is 0.84 and 0.91 mA cm^{-2} , respectively. This is lower than the expected 1.5 mA cm^{-2} that we have recently reported for copper electrodes under comparable experimental conditions,^[13] a circumstance that can be attributed to the high porosity and the resulting small contact area available for the electrochemically active biofilm in the upper surface.

Thus, as illustrated in Figure 4, confocal laser scanning microscopy (CLSM) analysis of a 100 μm deep surface layer of Cu-MF structure yields a contact area of $23 \pm 5\%$ (as compared to the overall footprint area). This means that a respective electrode with the dimensions of 1 $\text{cm} \times 1 \text{ cm} \times 100 \mu\text{m}$ would possess a geometric metal surface area of 0.23 cm^2 , available for the biofilm to make contact to. Combining upper and lower sides of the structural elements, an overall contact area of about 46% can be calculated. Based on this contact area, deriving current density data shows a very high activity of the hybrid material for microbial electrocatalysis. At this point, we abstained from the calculation of detailed data, since a full evaluation would require a thorough analysis of the thickness of the active biofilm layer and of the impact of the potential microelectrode behaviour of the sponge material.^[24]

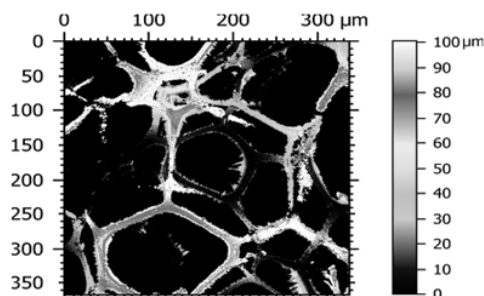


Figure 4. Exemplary confocal laser scanning image of an uncolonized Cu-MF₁₃₃, recorded in reflection mode. The z-stack was: 100.7 μm (A). Using the Leica Map software, the sponge's fibres were separated from the background and were analysed for their surface area compared to the geometrical surface area of the observed region. This procedure was performed on 5 different spots to determine the average electrode surface area available for a biofilm to make electric contact.

Conclusions

We have demonstrated the feasibility of using polymer-metal hybrid structures as anode materials for bioelectrochemical systems (BES), such as microbial fuel cells. The potential of such hybrid materials lies in virtually unlimited possibilities of designing structured, porous high-performance electrodes with low gravimetric density, low amount of necessary metals like copper, and high specific conductivity.

The studied copper-melamine foams exhibit very promising properties as anode materials for BES, but also reveal the necessity of a reorientation in the development of 3D structures for biofilm electrode applications. Especially electrochemically active bacteria like *Geobacter sulfurreducens* form thick biofilms that easily over-grow and clog even comparatively large pore structures in the dimension of 100 μm. For such biofilm electrodes, thin, sub-100 μm pore structure layers for optimum electronic contact area and biofilm growth, in combination with large (> 1 mm) channels for efficient substrate supply into the 3D-structure, could be envisioned. As in the case of previously reported corrugated carbon structures, such elements allow long-term operation at constantly high current density. A further option to enhance the utilization of the inner structures of 3D-electrodes would be the use of a flow-through electrode configuration, which keeps the pore structure open because of a forced flow of substrate solution through the electrode pores. This has been demonstrated recently with very high current densities for novel, titanium oxide-based ceramic electrodes.^[25] Stable long-term performance of this configuration, however, still needs to be proven.

The results of our study and a screening of literature on 3D electrode materials also indicate that 3D-electrode structures should always be tested over an extended period to consider the clogging and overgrowth of the 3D structures by electrochemically active bacteria and to ensure sustained long-term performance.

Acknowledgements

The authors gratefully thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for support (DFG grant SCHR 753/10-1). We thank Dr. Falk Harnisch and Dr. Kristin Koch, Helmholtz-Centre for Environmental Research Leipzig, for performing the biological biofilm analysis. Dr. Alaa-Eldin Gad and Prof. Andreas Waag, Institute of Semiconductor Technology, TU Braunschweig, are acknowledged for performing scanning electron microscopy of the biofilm electrodes.

Keywords: bioelectrochemical system • electrochemically active bacteria • hybrid electrode • electrochemical technology • microbial fuel cell

- [1] U. Schröder, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 1481–1486.
- [2] S. Chen, G. He, X. Hu, M. Xie, S. Wang, D. Zeng, H. Hou, U. Schröder, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1059–1063.
- [3] A. C. Sophia, V. M. Bhalambaal, *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2768–2776.
- [4] Y. Yuan, S. Zhou, Y. Liu, J. Tang, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 14525–14532.
- [5] S. Chen, G. He, Q. Liu, F. Harnisch, Y. Zhou, Y. Chen, M. Hanif, S. Wang, X. Peng, H. Hou, U. Schröder, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9769.
- [6] S. Chen, G. He, A. A. Carmona-Martinez, S. Agarwal, A. Greiner, H. Hou, U. Schröder, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 1026–1029.
- [7] B. Logan, S. Cheng, V. Watson, G. Estadt, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 3341–3346.
- [8] H. Marsh, A. P. Warburton, *J. Appl. Chem.* **1970**, *20*, 133–142.
- [9] S. Chen, Q. Liu, G. He, Y. Zhou, M. Hanif, X. Peng, S. Wang, H. Hou, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18609.
- [10] A. Baudler, S. Riedl, U. Schröder, *Front. Energy Res.* **2014**, *2*, 1–6.
- [11] Properties and Characteristics of Graphite, Entegris Inc., **2013**, <http://www.entegris.com/Resources/assets/6205-7329-0513.pdf>, accessed Aug 12, 2016.
- [12] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Ed.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [13] A. Baudler, I. Schmidt, M. Langner, A. Greiner, U. Schröder, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2048–2055.
- [14] M. Langner, S. Agarwal, A. Baudler, U. Schröder, A. Greiner, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 6182–6188.
- [15] J. R. Kim, B. Min, B. E. Logan, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2005**, *68*, 23–30.
- [16] W. E. Balch, G. E. Fox, L. J. Magrum, C. R. Woese, R. S. Wolfe, *Microbiol. Rev.* **1979**, *43*, 260–296.
- [17] Y. Liu, F. Harnisch, K. Fricke, R. Sietmann, U. Schröder, *Biosens. Bioelectron.* **2008**, *24*, 1012–1017.
- [18] C. Koch, D. Popiel, F. Harnisch, *ChemElectroChem.* **2014**, *1*, 1923–1931.
- [19] E. Marsili, J. Sun, D. R. Bond, *Electroanalysis* **2010**, *22*, 865–874.
- [20] F. Harnisch, C. Koch, S. A. Patil, T. Hübschmann, S. Müller, U. Schröder, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1265.
- [21] K. Fricke, F. Harnisch, U. Schröder, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 144.
- [22] X. Xie, C. Criddle, Y. Cui, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3418–3441.
- [23] E. Blanchet, B. Erable, M.-L. De Solan, A. Bergel, *Electrochem. Commun.* **2016**, *66*, 38–41.
- [24] D. Pocaznoi, B. Erable, M.-L. Delia, A. Bergel, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5287.
- [25] D. Massazza, R. Parra, J. P. Busalmen, H. E. Romeo, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2707–2712.

Received: June 17, 2016

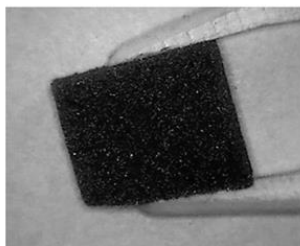
Published online on ■■■ ■■. 0000

FULL PAPERS

A. Baudler, M. Langner, C. Rohr,
A. Greiner,* U. Schröder*

■ ■ - ■ ■

VIP **110** Metal-Polymer Hybrid Architectures
as Novel Anode Platform for Microbial
Electrochemical Technologies



Habitat for electro-bacteria: The feasibility of using polymer-metal hybrid structures as anode materials for bioelectrochemical systems, such as microbial fuel cells, is demonstrated. The potential of such hybrid materials lies in virtually unlimited possibilities of designing structured, porous high-performance electrodes with low gravimetric density, low amount of necessary metals like copper, and high specific conductivity.

7 Wet-Laid Meets Electrospinning: Nonwovens for Filtration Applications from Short Electrospun Polymer Nanofiber Dispersions

Communication

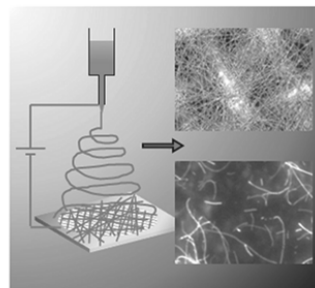


Macromolecular
Rapid Communications

Wet-Laid Meets Electrospinning: Nonwovens for Filtration Applications from Short Electrospun Polymer Nanofiber Dispersions

Markus Langner, Andreas Greiner*

Dispersions of short electrospun fibers are utilized for the preparation of nanofiber nonwovens with different weight area on filter substrates. The aerosol filtration efficiencies of suspension-borne nanofiber nonwovens are compared to nanofiber nonwovens prepared directly by electrospinning with similar weight area. The filtration efficiencies are found to be similar for both types of nonwovens. With this, a large potential opens for processing, design, and application of new nanofiber nonwovens obtained by wet-laying of short electrospun nanofiber suspensions.



1. Introduction

Electrospinning is the state-of-the-art technique for the preparation of nanofiber nonwovens.^[1] Electrospun fiber nonwovens have found a wide range of applications in important fields such as tissue engineering,^[2,3] plant protection,^[4] drug release,^[5] superhydrophobic coatings,^[6,7] composites,^[8–10] sensors,^[11] hydrogen storage,^[12] fuel cells,^[13,14] and filtration.^[15–17] In general, electrospun nanofibers nonwovens were prepared directly by electrospinning of polymer solutions under the action of a high electrostatic field.^[18] The shape and dimensions of electrospun fibers and

the resulting nonwovens depend on numerous experimental parameters including molecular characteristics of the polymer in use (glass transition temperature, molecular weight, molecular weight distribution); on system specific parameters such as type and distance of electrodes, rate of feed, and the conductivity of the substrate; and on physical parameters such as concentration and thereby viscosity of the spinning solution, its electrical conductivity and surface tension, the spinning atmosphere, its humidity, and temperature. All of these parameters were carefully examined in numerous publications for a large variety of different systems and were the basis for numerous theoretical approaches. In summary, the electrospinning process is difficult to control for the reproducible preparation of well-defined nonwovens. This already hampers technical applications in a significant way. On top of these difficulties, the electrospinning process is, compared to other polymer processing techniques, slow regarding the processing of masses and surface area. All of these complications in nanofiber nonwoven preparation are

M. Langner, Prof. A. Greiner
Macromolecular Chemistry II
Bayreuth Center for Colloids and Interfaces
University Bayreuth
Universitätsstraße 30
Bayreuth 95440, Germany
E-mail: greiner@uni-bayreuth.de

Macromol. Rapid Commun. 2016, DOI: 10.1002/marc.201500514
© 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

wileyonlinelibrary.com

DOI: 10.1002/marc.201500514

1

Early View Publication; these are NOT the final page numbers, use DOI for citation !! ↗

associated with the fact that the fiber formation itself, which is obviously a rather complex process, is directly coupled with another complex process, the nonwoven formation. This makes the overall process slow and difficult to control. As a logical consequence, a far better situation could be achieved when the fiber formation process would be separated from the formation of the nonwoven, which could be done by processing of electrospun fibers to a suspension of known concentration after electrospinning. Processing electrospun fibers from suspensions could exploit the full potential liquid processing in terms of materials composition, production rate, and production quality. As known large-scale filter production takes place at processing speeds of tens of meters per second. Electrospinning compared to this is a relatively slow process with deposition amounts of several mg h^{-1} with a single nozzle. To achieve desired fiber loadings like shown in this publication the implementation into a filter plant thousands of nozzles on a length of several hundred meters above the fresh filter paper with careful adjustment of spinning parameters or speed of the fresh filter are needed to load the filter with nanofibers of desired amount of nanofibers, after their production. However, the large axial ratio of electrospun fibers exceeding length/diameter ratio of >10.0000 makes the processing of fibers to nonwovens practically impossible. In the context of our efforts to cut electrospun fibers into shorter fibers we discovered that electrospun fibers with an axial ratio of <500 could be suspended in nearly any solvent. From these suspensions, the nanofibers could be processed to 2D and 3D nonwovens of electrospun fibers in a well-controlled manner, which opens completely new perspectives for electrospun fibers. For example, it was possible to prepare by use of dispersions of electrospun fibers self-reinforced polyimide nanocomposites^[19] and to prepare 3D ultraporos/ultralight polymer sponges. 3D constructs of electrospun fibers are of particular interest for demanding applications, e.g., as electrodes for microbial fuel cells.^[20]

In this contribution we report on a direct comparison of Poly(pyromellitic dianhydride-co-4,4'-oxydianiline)amic acid (PAA) electrospun nanofiber nonwovens: (1) obtained directly by electrospinning and (2) obtained by casting from suspensions of short electrospun fibers as shown schematically in Figure 1. With the relatively complex and demanding example of air filtration, we were able to clearly prove that nonwovens obtained by casting from

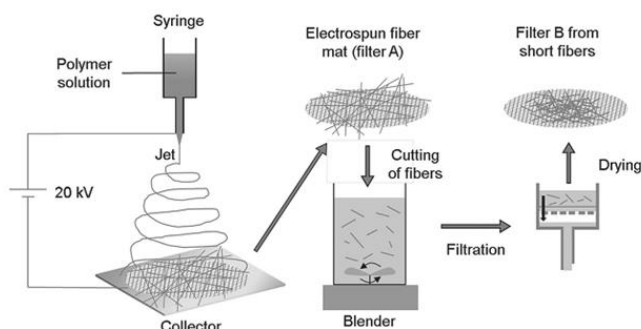


Figure 1. Schematic drawing of nonwoven preparation for filtration application directly by electrospinning (A) and precipitation of short nanofibers from suspension (B).

nanofiber suspensions compared very well to nonwovens obtained directly by electrospinning.

2. Experimental Section

2.1. Materials

PAA nanofibers were prepared as previously reported.^[19] Polyvinyl alcohol (PVA 87%–89% hydrolyzed, $M_w = 124$ – 186 k, Sigma-Aldrich), Polyamide 6 (PA6, Ultramid 6, BASF), Poly(acrylonitrile) (PAN, Poly-science Warrington), Acetic acid (puriss. p.a., Sigma-Aldrich), Formic acid (puriss. p.a., Fluka), Hexane (tech.), and 2-Propanol (tech.) were used without further purification. Dimethyl formamide (DMF) was distilled over CaH_2 and stored under argon over molecular sieve 4 Å.

2.2. Preparation of Short PAA Nanofiber Dispersion

Short PAA nanofiber dispersion was prepared by cutting 2.4 g of electrospun PAA nanofiber nonwovens in a solution containing 600 mL 2-propanol and 1000 mL demineralized water at -18°C in a blender (Robot Coupe Blixer 4, Rudolf Lange GmbH & Co. KG) for 1 min at 3500 rpm.

2.3. Example for the Preparation of a Filter with an Average Density of 3.1 g m^{-2} PAA Nanofibers from a PAA Nanofiber Dispersion

The prepared PAA nanofiber dispersion contained 1.5 mg mL^{-1} of PAA nanofibers. 100 mL of this dispersion was diluted with a 2-propanol/water mixture described above to 150 mL to give a stock solution with a fiber concentration of 1 mg mL^{-1} . 1.5 mL of a 10% PVA solution was added to this dispersion. 20 mL of this stock solution containing 20 mg of fibers was diluted to 400 mL with a 2-propanol/water mixture described above and sucked through a 325 mesh stainless steel net with a diameter of 90 mm. The net was pressed in a Büchner funnel over 10 layers of filter paper and one layer of a 40 mesh stainless

steel net to get a diffuse flow through the steel net. After filtration, the steel net was dried in a vacuum oven at 40 °C and at a pressure of 25 mbar for 18 h. The weight area of the resulting nonwoven was found to be 3.1 g m⁻² by gravimetric analysis.

2.4. Example for the Preparation of a Filter with an Average Density of 3.1 g m⁻² from PAA-Fibers Directly via Electrospinning

5.45 g of PAA was dissolved in 7.6 mL DMF by stirring the solution for 3 d. This solution was electrospun with a polymer solution flow rate of 0.22 mL h⁻¹ at 22 °C, 24% rel. air humidity, 20 kV and a distance from the needle tip (diameter = 0.9 mm) to the target at a distance of 26 cm on a 325 mesh stainless steel net for 10 min to collect 20.62 mg of fibers on the net. This was repeated and 19.09 mg of fibers were collected on a second stainless steel net.

2.5. Characterizations

A LEO 1530 scanning electronic microscope (SEM) was used to measure the fiber diameter of the electrospun PAA fibers. The fiber length distribution was measured with a digital microscope VHX-100 from Keyence at a magnification of 100X. The diameter distributions of PAA nanofibers were conducted by ImageJ software. The filtration efficiency of the filters produced by electrospinning and deposition of short nanofibers was tested with a filter test system MFP 2000 from Palas with Di(2-ethylhexyl)-sebacate DEHS as test aerosol with a measuring range from 250 nm to 2.0 µm and at a constant flow of 8.5 L min⁻¹. The pore size distribution was measured with a pore size meter PSM 165 from Topas with Topor test liquid. Calculations were done with PSM Win 4.2 from Topas. The density was calculated gravimetrically with thickness determined via SEM.

3. Results and Discussion

3.1. Preparation and Processing of Dispersion of Short Electrospun PAA Nanofibers

Suspended nanofibers of PAA with an average fiber length distribution of 87 µm ± 53 µm at an average fiber diameter of 0.32 ± 0.10 µm (Figure 2a,b) were obtained by cutting the fibers with a blender in a 2-propanol/water mixture (30:50 by volume) at -18 °C. The concentration of the resulting nanofiber dispersion was about 0.001 g cm⁻³ and therefore clearly below the critical concentration of flocculation (C_w) of 0.215 g cm⁻³ calculated according to Equation (1)^[21] with a fiber fineness (T_f) of 0.024 dtex (fiber diameter 0.32 µm) for the PAA fibers (density 1.2 g cm⁻³) and a fiber length of $L = 87$ µm. Accordingly, no flocculation or aggregation occurred and the suspensions were stable for weeks.

$$C_w = 1.7 \times \frac{T_f}{L} \quad (1)$$

Nonwovens with fiber loadings ranging from 0.3 to 7.9 g m⁻² were prepared by filtration of the suspensions through a 325 mesh stainless steel net which is very

similar to the technically well-established wet-laid process. For comparison, nanofiber nonwovens of different PAA loadings were prepared directly by electrospinning on stainless steel nets. The direct optical comparison of the nonwovens did not reveal any obvious difference. But in time comparison the fiber loading of 7.9 g m⁻² filter via electrospinning is achieved after 25 min of spinning whereas the sedimentation of the same amount of fibers from solution takes place in about 5 s. Also, analysis by optical microscopy (Figure 2c,d) and SEM analysis did not reveal any significant difference of the nonwovens prepared via precipitation from suspension and directly by electrospinning (Figure 2e,f). The pore size analysis showed a mean flow pore size of 1.89 ± 0.03 µm for nonwovens from suspension and of 2.57 ± 0.09 µm for nonwovens obtained directly by electrospinning.

3.2. Comparison of Aerosol Filtration of Wet-Laid Nonwovens and to Nonwovens Prepared Directly by Electrospinning

Beyond the simple phenomenological comparison of the different nonwovens both types of nonwovens were probed under realistic and demanding conditions of aerosol filtration. It was found by systematic comparison that both types of nonwovens showed, with a weight area of 7.9 g m⁻², nearly quantitative removal of aerosol droplets with sizes of 200 nm and larger (Figure 3a). The development of the increase in filtration efficiency and the gain in weight area of the nonwovens was very similar for both types of nonwovens. The nonwovens prepared directly by electrospinning showed a slightly lower pressure difference which could be explained by the somewhat larger porosity of these nonwovens (Figure 3b). The stress for the wet-laid nonwovens obviously caused somewhat higher densities. It was found that the density for a suspension-borne nonwoven is 85 ± 27 mg cm⁻³ as compared to electrospun nonwoven with a density of 53 ± 6 mg cm⁻³.

4. Conclusions

It has been shown clearly that nanofiber nonwovens can be prepared on filtration substrates by a wet-laid process of stable suspensions of shortcut electrospun fibers. The cutting of the nanofibers is essential for the suspension preparation since as-electrospun fibers are in general too long and too much entangled for processable suspensions. The weight area of the nonwovens can be directly controlled by the amount and concentration of the nanofiber suspension used for precipitation. The resulting nonwovens compare very well in aerosol filtration to nonwovens obtained directly by electrospinning. This finding offers many advantages for the preparation of nanofiber


Materials
Views

www.MaterialsViews.com

Macromol. Rapid Commun. 2016, DOI: 10.1002/marc.201500514
© 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Macromolecular
Journals

3

Early View Publication; these are NOT the final page numbers, use DOI for citation !! 

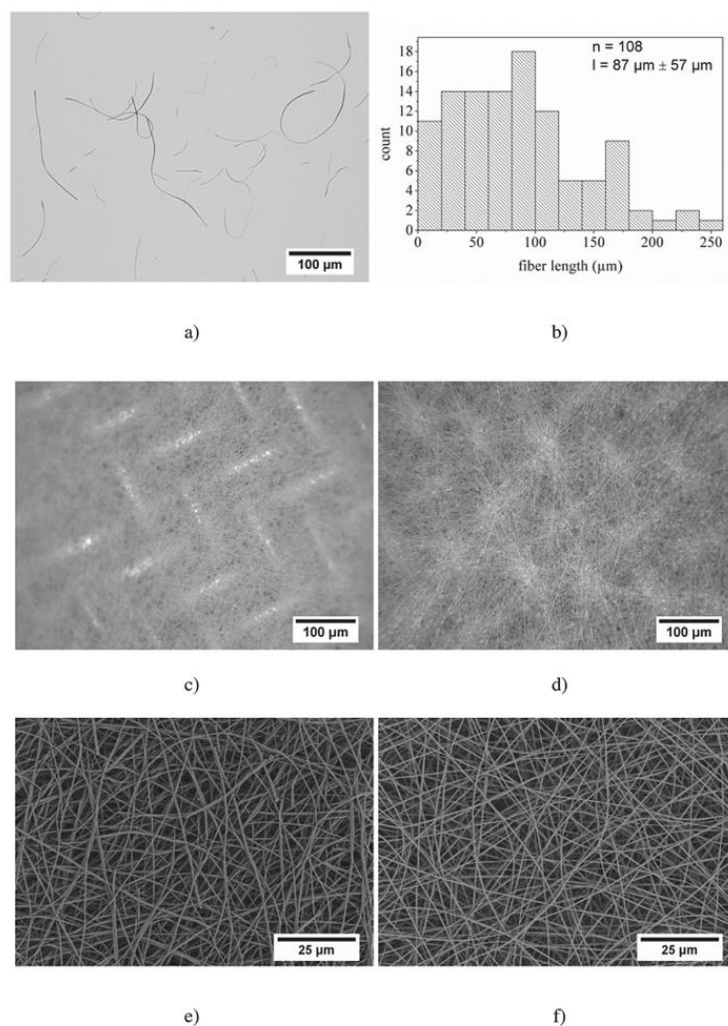


Figure 2. a) Optical microscope image of short PAA nanofiber suspension, b) length chart of the produced short PAA nanofibers, c,e) optical microscopic image of nanofiber nonwovens with 0.8 g m^{-2} weight area, SEM images of nanofiber nonwovens with 3.1 g m^{-2} weight area precipitated from suspension on metallic filter substrate grid in comparison to a nonwoven prepared directly by electrospinning with d) 0.7 g m^{-2} weight area and f) 3.1 g m^{-2} weight area.

nonwovens by precipitation from suspension: 1. The wet-laid process is much faster and less demanding than the electrospinning of nanofiber nonwovens and 2. The weight area can be controlled very easily by control of the amount of nanofiber suspension. It can be envisioned that complex shaped substrates could be much easier

coated by nanofiber suspension than by electrospinning. Furthermore, the preparation of nanofiber nonwovens with additives, nanofibers of different shape, size, and chemistry could be prepared much easier. With many new materials composites will be possible. Surely, there are many remaining challenges to be answered like the

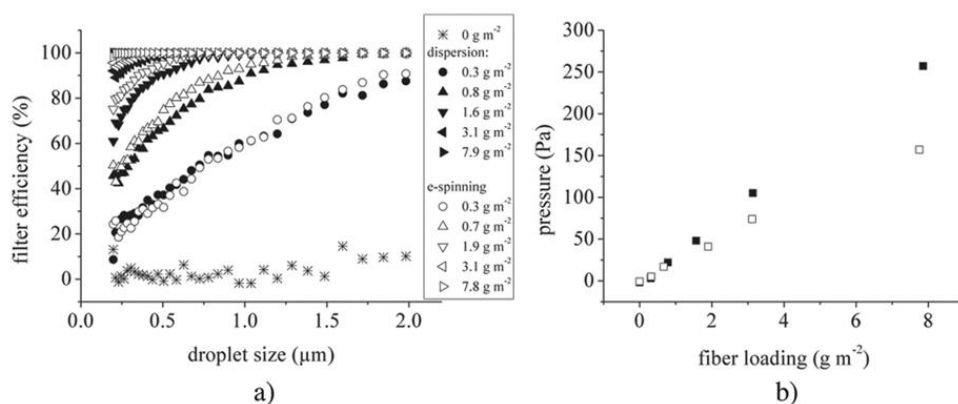


Figure 3. a) Comparison of the aerosol filtration efficiency of filters with dispersion-borne nonwovens (black symbols) and nonwovens obtained directly by electrospinning (white symbols); b) comparison of the pressure in filtration with suspension-borne nonwovens (black squares) and nonwovens obtained directly by electrospinning (white squares) at constant flow (8.5 L min⁻¹).

mechanical stability of suspension prepared nanofiber nonwovens as a function of the conditions of the wet-laid process, the axial ratio of the nanofibers and their entanglement. However, it is clear that this will open many new perspectives for the field of electrospinning.

Acknowledgements: The authors are indebted to DFG (SFB 840) for financial support.

Received: August 26, 2015; Revised: November 8, 2015;
Published online: ; DOI: 10.1002/marc.201500514

Keywords: electrospinning; filters; filtrations; nanofiber dispersions

- [1] S. Agarwal, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 963.
- [2] T. J. Sill, H. A. Recum, *Biomaterials* **2008**, *29*, 1989.
- [3] W. J. Li, C. T. Laurencin, E. J. Caterson, R. S. Tuan, F. K. Ko, *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, *4*, 613.
- [4] P. Bansal, K. Bubel, S. Agarwal, A. Greiner, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 439.
- [5] E. R. Kenawy, G. L. Bowlin, K. Mansfield, J. Layman, D. G. Simpson, E. H. Sanders, G. E. Wnek, *J. Controlled Release* **2002**, *81*, 57.
- [6] M. Ma, Y. Mao, M. Gupta, K. K. Gleason, G. C. Rutledge, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9742.
- [7] M. Ma, R. M. Hill, J. L. Lowery, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, *Langmuir* **2005**, *21*, 5549.
- [8] D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *5*, 933.
- [9] F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H. Ye, G. Yang, C. Li, P. Willis, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1161.
- [10] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 2223.
- [11] X. Wang, C. Drew, S. H. Lee, K. J. Senecal, J. Kumar, L. A. Samuelson, *Nano Lett.* **2002**, *11*, 1273.
- [12] J. Alipour, A. M. Shoushtari, A. Kafrou, *e-Polymers* **2014**, *14*, 305.
- [13] C. L. Zhang, S. H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4423.
- [14] S. Chen, H. Hou, F. Hernisch, S. A. Patil, A. A. Carmona-Martinez, S. Agarwal, Y. Zhang, S. Sinha-Ray, A. L. Yarin, A. Greiner, U. Schröder, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1417.
- [15] K. Yoon, K. Kim, X. Wang, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, *Polymer* **2006**, *47*, 2434.
- [16] K. M. Yun, C. J. Hogan Jr., Y. Matsubayashi, M. Kawabe, F. Iskandar, K. Okuyama, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 4751.
- [17] K. Yoon, B. S. Hsiao, B. Chu, *Polymer* **2009**, *50*, 2893.
- [18] S. N. Reznik, A. L. Yarin, E. Zussman, L. Bercovici, *Phys. Fluids* **2006**, *18*, 062101.
- [19] S. Jiang, G. Duan, J. Schöbel, S. Agarwal, A. Greiner, *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *88*, 57.
- [20] G. Duan, S. Jiang, V. Jérôme, J. H. Wendorff, A. Fathi, J. Uhm, V. Altstädt, M. Herling, J. Breu, R. Freitag, S. Agarwal, A. Greiner, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2850.
- [21] O. Jirsak, L. C. Wadsworth, *Nonwoven Textiles*, Carolina Academic Press, Durham, NC **1999**.

8 Liste der Publikationen

In dieser Arbeit gezeigte und zusammengefasste Publikationen:

- [1] A. Baudler, I. Schmidt, M. Langner, A. Greiner, U. Schröder, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2048.
- [2] M. Langner, S. Agarwal, A. Baudler, U. Schröder, A. Greiner, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 6182.
- [3] M. Langner, A. Greiner, *Macromol. Rapid. Commun.* **2016**, 37, 351.
- [4] A. Baudler, M. Langner, C. Rohr, A. Greiner, U. Schröder, *ChemSusChem* **2016**, 10, 253.

Nicht gezeigte (Themenfremde) Publikationen:

- [5] H. Wang, M. Langner, S. Agarwal, *Polym. Eng. Sci.* **2016**, 10, 1146.
- [6] F. Mitschang, M. Langner, H. Vieker, A. Beyer, A. Greiner, *Macromol. Rapid. Commun.* **2015**, 36, 304.

9 Abkürzungsverzeichnis

<u>Abkürzung</u>	<u>Beschreibung</u>
Abb.	Abbildung
Ag	Silber
AgNP	Silber Nanopartikel
Au	Gold
BET	Brunauer Emmett Teller
c	Stoffmengenkonzentration
C	Kohlenstoff
ca.	cirka
cm	Centimeter
Cu	Kupfer
E	Elektrodenpotential
e-	Elektron
E°	Standardpotential
el.	elektrischen
etc.	et cetera (und so weiter)
evtl.	eventuell
F	Faraday Konstante
Fe	Eisen
gew. %	Gewichtsprozent
H	Wasserstoff
I	Strom
m	Meter
max.	Maximal
mm	Millimeter
ne	Anzahl Elektronen
nm	Nanometer
O	Sauerstoff
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
PAN	Polyacrylnitril
PAS	Polyamidocarbonsäure
Pd	Palladium
PdNP	Palladium Nanopartikel
Prof.	Professor
Pt	Platin
R	Widerstand
Rg	Gaskonstante
Sn	Zinn
T	Temperatur
t	Tonne
U	Spannung
u. A.	unter Anderem
V	Volt
z. B.	zum Beispiel

10 Danksagung

Neun Jahre ist es nun her, dass ich mit dem Studium begonnen habe. In dieser schwierigen Zeit standen mir viele Kommilitonen, Kollegen aber auch Freunde und Familie bei Seite, die mich inspiriert, angespornt und beeindruckt haben. Da dieser lange Weg nun vorüber ist, ist es Zeit mich für diese spannenden Stunden zu bedanken.

Vielen Dank an Prof. Dr. Andreas Greiner, der mir den Gestaltungsfreiraum gab diese interessante Doktorarbeit anzufertigen und der mich in den 3 Jahren ihrer Entstehung betreut und tatkräftig unterstützt hat.

Vielen Dank auch an Prof. Dr. Seema Agarwal und meine Kollegen im Arbeitskreis die immer ein offenes Ohr für mich hatten, mir bei Problemen oder Fragestellungen sehr geholfen haben und mir immer nützliche Gespräche in Bezug zu wissenschaftlichen Fragestellungen, wissenschaftlichem Equipment oder Arbeitsmethoden gegeben haben.

Im Speziellen danke ich meiner Laborkollegin Viola Buchholz für die angenehme Atmosphäre im Labor und die lebhaften Diskussionen zu Polymersynthesen und Versuchsaufbauten. Außerdem Paul Pineda und Amanda Pineda für Diskussionen in Bezug zur organischen Synthese und den netten Abenden am Grill. Steffen Reich, Mathias Burgard, Roland Dersch, und Florian Käfer nicht nur für die zahlreichen interessanten wissenschaftlichen Diskussionen und Ideen zum Elektrosponnen, sondern auch für die unvergesslichen Stunden am Kicker Tisch. Dr. Christoph Luy für Hilfe bei apparativen Aufbauten und den vielen Stunden zusammen bei der Heimfahrt zur Familie. Nicht zu vergessen Tobias Moss, der immer Zeit hatte eine PPX Beschichtung anzufertigen.

Hinzufügen möchte ich den Dank an meine Mutter Monika Langner und meine Schwester Sabine Müller, die immer für mich da waren und mir in meinem Studium immer geholfen und unterstützt haben so gut sie konnten. Außerdem mein bester Freund Felix Kullak für die vielen interessanten Gespräche außerhalb der Chemie.

Vielen Dank !

11 (Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen

(§5 Nr. 4 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass keine Tatsachen vorliegen, die mich nach den gesetzlichen Bestimmungen über die Führung akademischer Grade zur Führung eines Doktorgrades unwürdig erscheinen lassen.

(§8 Nr. 6 PromO)

Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

(§8 Nr. 8, Nr. 9 PromO)

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Ich habe die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades anderweitig eingereicht und habe auch nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden.

(§8 Nr. 10 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern in Anspruch genommen habe und auch künftig nicht nehmen werde.

Schwalmstadt, den 10.06.2019

Markus Langner